

Laboratorioiden välinen vertailumittaus 02/2018

Trihalometaanit vedestä

Riitta Koivikko, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen vertailumittaus 02/2018

Trihalometaanit vedestä

Riitta Koivikko, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas



Helsinki 2018

Suomen ympäristökeskus

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 14/2018
Suomen ympäristökeskus
Protest SYKE

Taitto: Markku Ilmakunnas

Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.syke.fi/julkaisut/helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-4939-9 (nid.)
ISBN 978-952-11-4940-5 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkok.)

Kirjoittajat: Riitta Koivikko, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)
PL 140, 00251 Helsinki, puh. 0292 251 000, syke.fi
Julkaisuvuosi: 2018



TIIVISTELMÄ

Laboratorioiden välinen vertailumittaus 02/2018

Proftest SYKE järjesti helmikuussa 2018 vertailumittauksen laboratorioille, jotka määrittävät trihalometaaneja (THM) uima-allas- ja talousvedestä. Vertailumittaukseen osallistui yhteensä 6 laboratoriota.

Näytteiden THM-pitoisuuksien vertailuarvoina käytettiin teoreettista (laskennallista) pitoisuutta tai osallistujien tulosten keskiarvoa tai mediaania. Tulostuloksissa oli z-arvoja käytettäessä hyväksyttävää tuloksia 99 %, kun tulosten sallittiin vaihdella 15–30 % vertailuarvosta. Lisäksi joissakin tapauksissa tulosten arvioinnissa käytettiin E_n -arvoja.

Kiitos osallistujille!

Avainsanat: vesianalyysi, THM-yhdisteet, vesi- ja ympäristölaboratoriot, uima-allasvedet, laboratorioiden välinen vertailumittaus

ABSTRACT

Interlaboratory comparison 02/2018

In February 2018, Proftest SYKE carried out the interlaboratory comparison for the analysis of trihalomethanes from drinking and swimming pool waters. In total 6 participants joined in the interlaboratory comparison.

The calculated value, the mean or the median of the reported results was used as the assigned value for the measurands. The performance of the participants was mainly evaluated by using z scores. In this interlaboratory comparison 99 % of the results were satisfactory when total deviation of 15–30 % was accepted from the assigned value. Further, the performance evaluation was done for some results by using E_n values.

Warm thanks to all the participants!

Keywords: water analysis, THM compounds, swimming pool waters, water and environmental laboratories, interlaboratory comparison

SAMMANDRAG

Interkalibrering 02/2018

I februari 2018 genomförde Proftest SYKE en jämförelse som omfattade bestämningen av THM ämnen i simbassängvatten. Denna jämförelse hade totalt 6 deltagarna.

Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet, det medelvärde eller det median värdet av deltagarnas resultat. Resultaten värderades mest med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 99 % av alla resultaten tillfredsställande, när 15–30 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades. Också några E_n värdena var beräknat.

Ett varmt tack till alla deltagarna!

Nyckelord: vattenanalyser, THM ämnen, simbassängvatten, vatten- och miljölaboratorier

SISÄLLYS

	Tiivistelmä • Abstract • Sammandrag	3
1	Johdanto	6
2	Toteutus	6
2.1	Vastuutahot	6
2.2	Osallistujat	7
2.3	Näytteet ja niiden toimitus	7
2.4	Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	7
2.5	Palaute vertailumittauksesta	8
2.6	Tulosten käsittely	8
2.6.1	Tulosaineiston esitestaus	8
2.6.2	Vertailuarvot	8
2.6.3	Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja tulosten arviointi	9
3	Tulokset ja niiden arviointi	10
3.1	Tulokset	10
3.2	Osallistujien käyttämät määrittämenetelmät ja kloroformitulosten käsittely	11
3.3	Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	13
4	Pätevyyden arviointi	14
5	Yhteenveto	15
6	Summary	15
	Kirjallisuus	16
	LIITE 1 : Vertailumittauksen osallistujat	17
	LIITE 2 : Näytteiden valmistus	18
	LIITE 3 : Näytteiden homogeenisuuden testaus	20
	LIITE 4 : Näytteiden säilyvyyden testaus	21
	LIITE 5 : Palaute vertailumittauksesta	22
	LIITE 6 : Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet	23
	LIITE 7 : Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	24
	LIITE 8 : Osallistujakohtaiset tulokset	26
	LIITE 9 : Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	29
	LIITE 10 : Yhteenveto z- ja E _n -arvoista	35
	LIITE 11 : z-arvot suuruusjärjestyksessä	36
	LIITE 12 : Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	41
	LIITE 13 : Analyysimenetelmät	47
	LIITE 14 : Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista	48

1 Johdanto

Proftest SYKE järjesti vertailumittauksen laboratorioille, jotka määrittävät trihalometaaneja (THM) uima-allas- ja talousvedestä helmikuussa 2018 (THM 02/2018). Vertailumittauksessa testattiin kloroformi, bromoformi, dibromikloorimetaani sekä bromidikloorimetaani synteettisestä näytteestä, yhdestä talousvesi- ja kahdesta uima-allasvesinäytteestä. Vertailumittauksen tarkoituksena oli THM-yhdisteitä analysoivien laboratorioiden tulosten vertailu. Pienestä osallistujamäärästä johtuen vertailua ei järjestetty pätevyyskokeena vaan muutaman osallistujan välisenä vertailumittauksena.

Suomen ympäristökeskus (SYKE) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättynä ympäristöalan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Tämä vertailumittauksen järjestäminen ei sisälly akkreditoituun pätevyysalueeseen. Vertailumittauksen järjestämisessä noudatettiin standardia SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] ja sovellettiin standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin teknistä raporttia [3].

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä

Proftest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus
Ultramariinikuja 4 (aiemmin Hakuninmaantie 6), 00430 Helsinki
Puhelin: 0295 251 000, sähköposti: proftest@ymparisto.fi

Vertailumittauksen vastuuhenkilöt

Riitta Koivikko	koordinaattori
Jari Nuutinen	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus
Helena Kutramoinen	tekninen toteutus
Kirsi Rosendahl	tekninen toteutus

Analytiikan asiantuntijat Jari Nuutinen, SYKE
Panu Rantakokko, Terveiden ja Hyvinvoinnin laitos (THL)

2.2 Osallistujat

Vertailumittaukseen osallistui 6 laboratoriota (Liite 1). Osallistujista 83 % käytti ainakin joissakin määrittelyissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Kaikilla osallistujilla oli standardin SFS-EN ISO/IEC 17025 mukainen laatujärjestelmä. Järjestävän laboratorion (T003, www.finas.fi) tunnus tässä vertailumittauksessa oli 4 (SYKE, Helsinki).

2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Vertailumittauksen näyteastioita kuumennettiin kaksi tuntia 200 °C:ssa ja jäädytettiin huoneenlämpöisiksi ennen näytevesien lisäämistä. Lämpökäsittelyllä varmistettiin, että astiat eivät sisältäneet tutkittavia yhdisteitä.

Vertailumittauksen osallistujille toimitettiin synteettinen näyte (A1T), talousvesinäyte (D2T) sekä kaksi uima-allasvesinäytettä (U3T ja U4T). Synteettinen näyte A1T valmistettiin lisäämällä neljää eri THM-yhdistettä (bromidikloorimetaani, bromoformi, kloroformi, dibromidikloorimetaani) metanoliin. Lisäykset tehtiin käyttämällä NIST jäljitettäviä (Supelco) varmennettuja vertailuaineita. Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Näyte D2T oli Helsingin vesijohtovettä, mihin lisättiin tunnettu määrä THM-yhdisteiden metanoliliuosta. Näytteessä D2T ei ollut pohjapitoisuutena trihalometaaneja. Uima-allasvesi näytteitä U3T ja U4T varten haettiin pääkaupunkiseudun uimahallista. Uima-allasvedessä oli pohjapitoisuutena kloroformia. Näytettä U3T varten uima-allasveteen lisättiin pieni määrä THM-yhdisteiden metanoliliuosta sekä trikloorietikkahappoa (TCA). TCA-lisäys oli tällä kierroksella verrattain korkea. TCA:n tiedetään tietyissä näytteenkäsittelyolosuhteissa hajoavan kloroformiksi [4]. Näytettä U4T varten uima-allasveteen lisättiin myös THM-yhdisteiden metanoliliuosta, mutta ei TCA:ta. Näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Vapaata klooria ja orgaanista ainesta sisältävissä vesissä voi muodostua trihalometaaneja, minä vuoksi vesinäytteet (D2T, U3T ja U4T) kestävästi kiteisellä natriumtiosulfaatilla Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen monisteen ohjeistuksen mukaisesti [5].

Näytteet toimitettiin osallistujille 30.1.2018 ja ne olivat perillä osallistujilla seuraavana päivänä.

Näytteet pyydettiin analysoimaan viimeistään 2.2.2018. Kaikki osallistajat raportoivat tuloksensa annetun aikataulun mukaisesti 7.2.2018 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille Profitest [WEB](#)in kautta sekä sähköpostitse 14.2.2018.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Näytteiden D2T, U3T ja U4T homogeenisuus testattiin määrittämällä kahdesta osanäytteestä kaksi rinnakkaismäärittystä. Tulosten perusteella näytteitä voitiin pitää homogeenisina (Liite 3).

Näytteiden säilyvyys testattiin pitämällä näytteitä vuorokausi huoneenlämmössä, minkä jälkeen ne siirrettiin kylmiöön. Näytteet analysoitiin samassa näytesarjassa kuin varsinaiset kierros- aikaiset näytteet. Tulosten perusteella näytteitä voitiin pitää säilyvinä (Liite 4).

Näytteen A1T säilyvyyttä testattiin lisäksi kuljetuksen aikana tapahtuvan painonmuutoksen avulla. Painonmuutoksen tuli olla enintään 1 % lähtöpainosta. Osallistujat raportoivat näytteen saapumispainon ja niiden perusteella painomuutos oli 0,08–0,4 %, minkä perusteella näytettä voitiin pitää säilyvänä.

2.5 Palaute vertailumittauksesta

Palautteet on koottu liitteeseen 5. Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov –testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs- tai Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat 5 kertaa sen robustista keskihajonnasta tai yli 50 % robustista keskiarvosta.

Osallistujat raportoivat rinnakkaistulokset. Yksittäisen osallistujan rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien osallistujien rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Testi tunnistaa harha-arvoina rinnakkaistulokset, joiden erotus poikkeaa merkitsevästi muiden rinnakkaistulosten erotuksesta. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin Proftest asiakas- ohjeessa [6].

2.6.2 Vertailuarvot

Metrologisesti jäljitettävää (NIST jäljitettävä) laskennallista arvoa käytettiin vertailuarvona synteettisen näytteen A1T testisuureille bromidikloorimetaani, bromoformi ja kloroformi. Synteettisen näytteen A1T dibromidikloorimetaanille käytettiin vertailuarvona osallistujien tuloksista laskettua keskiarvoa. Muille testisuureille ja näytteille vertailuarvona käytettiin osallistujien tuloksista laskettua mediaania (Liite 6).

Osallistujien kloroformitulokset uima-allasvesinäytteessä U3T muodostavat kaksi eri pitoisuus- ryhmää, mistä syystä testisuurelle ei ole asetettu vertailuarvoa eikä tuloksia ole näin ollen arvioitu. Tuloksia käsitellään kappaleessa 3.2.

Vertailuarvon laajennettu epävarmuus (U_{pt} , $k=2$) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettiselle näytteelle A1T suurin epävar-

muuden lähde oli lähtökemikaalin pohjapitoisuuden epävarmuus. Kun vertailuarvona käytettiin keskiarvoa tai mediaania, vertailuarvon epävarmuus arvioitiin keskihajonnan avulla [2, 4]. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu epävarmuus (95 %:n luottamusväli) oli 1,0–7,8 %. Keskiarvon tai mediaanin avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu epävarmuus oli välillä 2,9–9,4 % (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja vertailuarvojen määrittämistapa, laajennetut epävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus.

Vertailuarvoja ei muutettu alustavien tulosten raportoinnin jälkeen.

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja tulosten arviointi

Tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon epävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa vertailumittauksissa ja pätevyyskokeissa. Tavoitehajonnaksi ($2 \times s_{pt}$, 95 %:n luottamusväli) asetettiin 15–30 % näytteen ja testisuureen mukaan.

Käytettyä tavoitehajontaa ei ole muutettu alustavien tulosten raportoinnin jälkeen.

Tuloksia ja osallistujan pätevyyttä arvioitiin E_n -arvojen (*'Error, normalized'*) avulla, kun tuloksia oli vähän ($n_{stat} < 6$) ja vertailuarvolle pystyttiin asettamaan epävarmuus (A1T: bromidikloorimetaani ja D2T, U4T: kloroformi). Arvolla voidaan arvioida osallistujan tuloksen ja vertailuarvon välistä eroa huomioiden tulosten ja vertailuarvon laajennetut epävarmuudet. E_n -arvo lasketaan kaavalla:

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U_i^2 + U_{pt}^2}}, \text{ missä}$$

x_i = yksittäisen osallistujan tulos, x_{pt} = vertailuarvo, U_i = yksittäisen osallistujan tuloksen laajennettu mittausepävarmuus ja U_{pt} = vertailuarvon laajennettu epävarmuus.

E_n -arvojen tulkinnassa arvot $-1,0 < E_n < 1,0$ kuvaavat hyväksyttävää tulosta, mikäli mittausepävarmuudet ovat realistisella tasolla. Arvot $E_n \geq 1,0$ tai $E_n \leq -1,0$ kuvaavat mittausepävarmuuden uudelleen arvioinnin tai menetelmän uudelleen validoinnin tarvetta.

Kun vertailuarvona käytettiin keskiarvoa tai mediaania, sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä $u_{pt} / s_{pt} \leq 0,3$; kriteerissä u_{pt} on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_{pt} on tavoitehajonta [2, 3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

Arvioinnissa käytettävän tavoitehajonnan luotettavuutta ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla tulosaineiston keskihajonnan (s_d) ja asetetun tavoitehajonnan (s_{pt}) suhdetta, jonka pitäisi olla pienempi kuin 1,2 [2, 3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi pääsääntöisesti kaikkien määrityksien osalta.

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA käsittely).

Table 2. Summary of replicate determinations (ANOVA statistics).

Measurand	Sample	Unit	Assigned value	Mean	S _w	S _b	S _t	S _w %	S _b %	S _t %	S _b /S _w
Bromodichloromethane	A1T	µg/ml	3.24	3.25	0.0824	0.210	0.225	2.5	6.3	6.8	2.5
	D2T	µg/l	9.69	9.74	0.299	0.746	0.803	3.1	7.7	8.2	2.5
	U3T	µg/l	6.30	6.46	0.246	0.645	0.691	3.8	10	11	2.6
	U4T	µg/l	9.68	9.89	0.305	1.12	1.16	3.1	11	12	3.7
Bromoform	A1T	µg/ml	2.96	2.85	0.102	0.211	0.235	3.6	7.4	8.2	2.1
	D2T	µg/l	6.31	6.28	0.172	0.465	0.496	2.7	7.4	7.9	2.7
	U3T	µg/l	3.57	3.51	0.109	0.295	0.314	3.1	8.4	9.0	2.7
	U4T	µg/l	5.83	5.99	0.183	0.468	0.503	3.1	7.8	8.4	2.6
Chloroform	A1T	µg/ml	7.60	8.25	0.185	0.668	0.694	2.2	8.1	8.4	3.6
	D2T	µg/l	30.5	30.4	0.638	1.79	1.90	2.1	5.9	6.2	2.8
	U3T	µg/l		31.0	0.935	5.14	5.23	3.0	17	17	5.5
	U4T	µg/l	37.1	37.8	0.267	2.54	2.55	0.71	6.7	6.8	9.5
Dibromochloromethane	A1T	µg/ml	5.46	5.46	0.210	0.120	0.242	3.9	2.2	4.4	0.57
	D2T	µg/l	7.50	7.46	0.194	0.672	0.699	2.6	9.0	9.4	3.5
	U3T	µg/l	5.00	5.00	0.138	0.457	0.477	2.8	9.1	9.5	3.3
	U4T	µg/l	6.81	7.05	0.247	0.659	0.704	3.5	9.3	10	2.7

Assigned value – vertailuarvo; s_w – toistettavuus, repeatability standard error; s_b – osallistujien välinen keskihajonta, between participants standard error; s_t – uusittavuus, reproducibility standard error.

3.2 Osallistujien käyttämät määrittämenetelmät ja kloroformitulosten käsittely

Vertailumittauksessa viisi osallistujaa käytti näytteiden analysoinnissa headspace GC-MS laitteistoa ja yksi osallistuja Purge&Trap GC-MS laitteistoa. Menetelmien välistä tilastollista tarkastelua ei ole tehty pienen aineiston vuoksi. Määrittämenetelmän mukaan ryhmitellyt tulokset on esitelty liitteessä 12. Osallistujien tarkemmat menetelmäkuvaukset on esitelty liitteessä 13.

Aiemmassa vastaavassa pätevyyskokeessa Profest SYKE 11/2013 näytteeseen U4T lisättiin TCA:ta, jonka tiedetään tietyissä näytteenkäsittelyolosuhteissa hajoavan kloroformiksi ja näin kasvattavan näytteen kloroformipitoisuutta [4, 8]. Näytteeseen lisätyn TCA:n pitoisuus oli 56 µg/l [8]. Näytteenvalmistuksen perusteella kloroformipitoisuus oli näytteessä U4T 76,8 µg/l ja osallistujatulosten mediaani oli 67,8 µg/l. Tuloksissa (n=10) ei havaittu TCA-lisäyksestä johtuvaa kloroformipitoisuuden kasvua. Tuolloin 80 % tuloksista oli hyväksyttäviä ja ei-hyväksyttävät tulokset jäivät reilusti alle asetetun tavoitearvon [8].

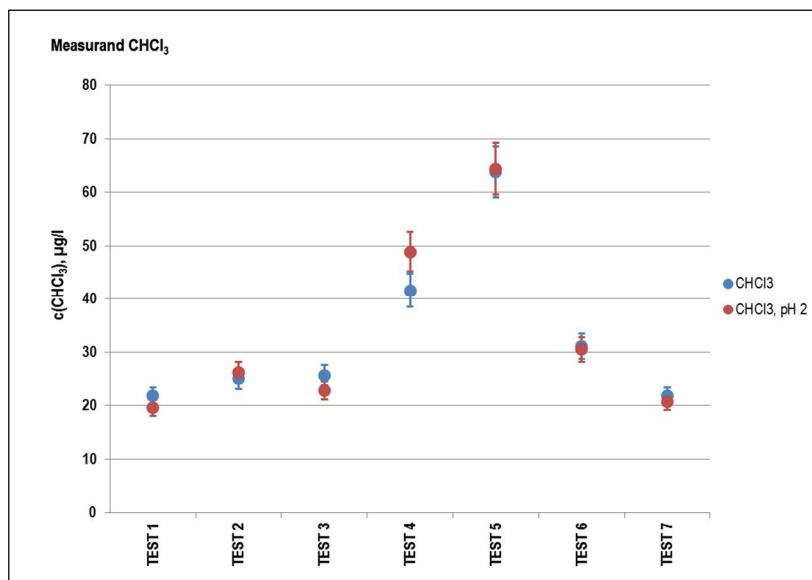
Uima-allasvesinäytteiden kloroformimääritykset ovat edelleen herättäneet keskustelua, mistä syystä tällä kierroksella uima-allasvesinäytteeseen U3T lisättiin TCA:ta. TCA:n hajoamista kloroformiksi voivat aiheuttaa näytteen kuumentaminen esikäsittelyvaiheessa sekä emäksiset olosuhteet [4]. Vuoden 2013 kierroksella ei saatu TCA:n hajoamisesta mahdollisesti johtuvaa kloroformin pitoisuuden nousua näkyviin osallistujanäytteissä. Tästä syystä tällä kierroksella näytteelle tehtiin esitestauksia vaihtelevilla TCA-pitoisuuksilla ja headspace-olosuhteilla (Taulukko 3). Näytteen esitestauksissa TCA:n hajoamisen vaikutus kloroformipitoisuuteen havaittiin vasta korkeissa TCA-pitoisuuksissa (200–400 µg/l). Esitestausten perusteella

näytteen happamaksi tekeminen ei osoittanut estävän TCA:n hajoamista kloroformiksi, mutta kun näytteen inkubointilämpötila pidettiin vakiona, inkubointiajan pidentäminen vaikutti edistävän TCA:n hajoamista kloroformiksi (Taulukko 3, Kuva 1).

Taulukko 3. TCA-lisäyksen vaikutus uima-allasvesinäytteen kloroformipitoisuuteen.

Table 3. The chloroform concentration in swimming pool water with TCA addition.

Näytekoodi SampleID	Näyte Sample	TCA pitoisuus näytteessä TCA concentration in the sample	Headspace inkubointi Headspace incubation	Ei happamointia (pH 7-8) No acidification (pH 7-8) c (CHCl ₃) [µg/l]	Näyte happamoitu (pH 2) Sample acidification (pH 2) c (CHCl ₃) [µg/l]
TEST 1	Uima-allasvesi	200 µg/l	30 min, 80 °C	21,8	19,6
TEST 2	Uima-allasvesi	-	30 min, 80 °C	25,0	26,2
TEST 3	Uima-allasvesi	200 µg/l	30 min, 80 °C	25,7	22,8
TEST 4	MilliQ H ₂ O	400 µg/l	60 min, 80 °C	41,6	48,9
TEST 5	Uima-allasvesi	400 µg/l	60 min, 80 °C	63,8	64,4
TEST 6	Uima-allasvesi	200 µg/l	60 min, 80 °C	31,1	30,5
TEST 7	Uima-allasvesi	200 µg/l	30 min, 80 °C	21,8	20,8



Kuva 1. TCA-lisäyksen vaikutus uima-allasvesinäytteen kloroformipitoisuuteen.

Esitestausten perusteella vertailumittauskierroksella käytetty uima-allasvesi sisälsi kloroformia pohjapitoisuutena (Liite 2). Uima-allasvesinäytteen U3T kloroformipitoisuutta nostettiin hie-
man lisäämällä siihen kloroformia. Näytteeseen U3T lisättiin myös noin 200 µg/l TCA:ta (Kappale 2.3 ja Liite 2). Kierroksen osallistujatulokset jakaantuivat kahteen ryhmään (Liite 9, 13). Näytteenvalmistuksen perusteella osallistujatulokset 26,2–26,6 µg/l voisivat edustaa todellista pitoisuustasoa ja tulokset välillä 34,0–38,2 µg/l olisivat liian korkeita. Yksi alhaisemman tuloksen analysoineista osallistujista käytti Purge&Trap GC-MS laitteistoa, kun kaikki muut osallistujat käyttivät Headspace GC-MS laitteistoa (Liite 12, 13). Yksi osallistu-
jista teki näytteen happamaksi ennen Headspace-käsittelyä, mutta osallistujan kloroformitulokset

oli tulosjoukon korkein. Lisäksi havaittiin, että yhdellä osallistujalla vaikuttaisi olevan systemaattinen virhe kloroformin tuloksissa (osallistuja 6). Jos osallistujan 6 systemaattinen virhe korjataan käyttäen synteettisen näytteen tulosta ”uudelleen kalibraatioon”, näytteen U3T tulos olisi välillä 26–30 µg/l. Tulosjoukon jakaantumisen ja hajonnan vuoksi näytteelle ei asetettu vertailuarvoa, eikä osallistujien pätevyyden arviointia ole tehty.

Liitteeseen 13 on kerätty tietoa osallistujien analyttisistä menetelmistä. Vertailumittauksen pohjalta tehtyjen havaintojen mukaan voidaan todeta, että käytettäessä headspace GC-MS laitteistoa ja standardin ISO 20595:2018 sallimaa 30 min inkubointiaikaa sekä inkubointilämpötilaa 80 °C kasvaa TCA:n hajoaminen kloroformiksi runsaasti TCA:ta sisältävässä uima-allasvesinäytteessä U3T [9]. Tässä vertailumittauksessa ei saatu näyttöä siitä, että näytteen happamaksi tekeminen estäisi TCA:n hajoamista kloroformiksi. Aiemmat muualla tehdyt laboratoriotestit ovat kuitenkin antaneet sen suuntaisia tuloksia, mistä syystä tämän vertailumittauksen tulosten perusteella ei voida tehdä asiaan lopullisia johtopäätöksiä. Tämä asia vaatii lisäselvitystä. Lisäksi myös tästä syystä tässä vertailumittauksessa näytteen U3T kloroformipitoisuudelle ei ole asetettu vertailuarvoa eikä tuloksia ole arvioitu.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Kuten aiemmilla vastaavilla testikierroksilla, tässä vertailumittauksessa kaikki osallistajat raportoivat laajennetut mittausepävarmuudet ($k=2$) prosentteina (Taulukko 4).

Osallistajat arvioivat mittausepävarmuutta pääasiassa menetelmävalidointitulosten pohjalta (Liite 14). Yksi osallistuja oli hyödyntänyt mittausepävarmuuden arvioinnissa MUKIT-mittausepävarmuusohjelmaa, joka on saatavilla SYKEN kalibrointilaboratorion kotisivulta: www.syke.fi/envical [10]. Kaikki osallistajat ilmoittivat mittausepävarmuuden akkreditoiduilla menetelmillä määritetyille tuloksilleen (Liite 14). Optimaalisella menetelmällä laajennettu mittausepävarmuus ($k=2$) on tyypillisesti 20–40 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi.

Taulukko 4. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluvälit prosentteina.

Table 4. The ranges of the reported expanded uncertainties by participants as percent.

Testisuure <i>Measurand</i>	Synteettinen näyte <i>Synthetic sample A1T</i>	Talousvesi <i>Drinking water D2T</i>	Uima-allasvesi <i>Swimming pool water</i>		Talousvesiasetus, trihalometaanit yhteensä ¹ [11] Finnish decree for drinking water, trihalomethanes, the sum ¹ [11]
			U3T	U4T	
Bromodichloromethane, CHBrCl ₂	15-32 %	17-50 %	15-100 %	15-50 %	40 %
Bromoform, CHBr ₃	18-30 %	18-100 %	18-100 %	18-100 %	
Chloroform, CHCl ₃	15-30 %	19-50 %	15-50 %	15-50 %	
Dibromochloromethane, CHBr ₂ Cl	15-33 %	16-100 %	15-100 %	15-100 %	

¹⁾ Talousveden valvontatutkimuksiin käytettävien menetelmien on oltava liitteen III taulukon 1 mukaiset viimeistään vuoden 2020 alusta.

4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin z - ja E_n -arvoilla, käyttäen seuraavia arviointikriteereitä:

Kriteeri <i>Criterion</i>	Arviointi <i>Performance</i>
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä / <i>Satisfactory</i>
$2 < z < 3$	Kyseenalainen / <i>Questionable</i>
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä / <i>Unsatisfactory</i>
$-1.0 < E_n < 1.0$	Hyväksyttävä / <i>Satisfactory</i>
$E_n \leq -1.0$ tai $E_n \geq 1.0$	Ei-hyväksyttävä / <i>Unsatisfactory</i>

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Vertailumittauksessa oli yhteensä 6 osallistujaa. Koko tulosaineistossa oli z -arvoilla arvioiden hyväksyttäviä tuloksia oli 99 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15–30 % (Liite 10). Hyväksytyjen E_n -arvojen osuus oli 100 % (liite 10). Osallistujista 83 % käytti akkreditoituja määritysmenetelmiä ainakin osassa määrityksiä. Akkreditoituilla menetelmillä saaduista tuloksista hyväksyttäviä oli 100 % (Liite 10). Vuoden 2016 vastaavassa vertailumittauksessa hyväksyttäviä tuloksia oli 70 % koko tulosaineistosta [7]. Yhteenvedo vertailumittauksen arvioinnista ja vertailu edelliseen vastaavaan vertailumittaukseen esitetään taulukossa 5.

Taulukko 5. Yhteenvedo pätevyyden arvioinnista vertailumittauksessa THM 02/2018.

Table 5. Summary of the performance evaluation in the interlaboratory comparison THM 02/2018.

Testisuure <i>Measurand</i>	$2 \times S_{pt}\%$	Hyväksyttäviä tuloksia, % <i>Satisfactory results, %</i>	Huomioita <i>Remarks</i>
Bromidikloorimetaani, $CHBrCl_2$	20–30	100	Näyte A1T arvioitiin vain E_n -arvolla ($n(stat)<6$). Vuoden 2016 vastaavassa vertailumittauksessa hyväksyttäviä z -arvotuloksia oli 69 % [7].
Bromoformi, $CHBr_3$	15–25	100	Vuoden 2016 vastaavassa vertailumittauksessa hyväksyttäviä tuloksia oli 87 % [7].
Kloroformi, $CHCl_3$	15	83	Näyte U3T jätettiin arvioimatta tulosaineiston suuren hajonnan vuoksi. Näytteet D2T ja U4T arvioitiin vain E_n -arvoilla ($n(stat)<6$). Vuoden 2016 vastaavassa vertailumittauksessa hyväksyttäviä z -arvotuloksia oli 70 % [7].
Dibromidikloorimetaani, $CHBr_2Cl$	15–25	100	Vuoden 2016 vastaavassa vertailumittauksessa hyväksyttäviä tuloksia oli 53 % [7].

5 Yhteenveto

Proftest SYKE järjesti helmikuussa 2018 vertailumittauksen laboratorioille, jotka määrittävät trihalometaaneja (THM) uima-allas- ja talousvedestä (THM 02/2018). Osallistujille toimitettiin synteettinen näyte sekä yksi juomavesi- ja kaksi uima-allasvesinäytettä. Vertailumittaukseen osallistui yhteensä 6 laboratoriota.

Testisuureiden vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten keskiarvoa tai mediaania. Pätevyyden arviointi tehtiin pääasiassa z-arvon avulla ja tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta testisuureesta ja näytteestä riippuen 15–30 % (95 % luottamusväli). Yhden näytteen bromidikloorimetaanitulokset ja kahden näytteen kloroformitulokset arvioitiin E_n -arvojen avulla ($n_{\text{stat}} < 6$).

Pätevyyden arviointia ei tehty uima-allasvesinäytteen U3T kloroformituloksille tulosjoukon jakautumisen ja hajonnan vuoksi. Näytteeseen oli lisätty trikloorietikkahappoa (TCA), jonka tiedetään tietyissä näytteenkäsittelyolosuhteissa hajoava kloroformiksi ja näin kasvattavan kloroformipitoisuutta.

Tulosaineistossa oli z-arvoilla arvioituna hyväksyttäviä tuloksia 99 %. Tulosaineistossa hyväksytyjen E_n -arvojen osuus oli 100 %. Edellisessä trihalometaanivertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 70 % [7].

6 Summary

Proftest SYKE carried out the interlaboratory comparison for analyses of trihalomethanes in drinking and swimming pool waters in February 2018 (THM 02/2018). A synthetic sample, one drinking water sample and two swimming pool water samples were delivered to the participants. In total there were 6 participants in this interlaboratory comparison.

Either the calculated concentration, the mean or the median of the reported results was used as the assigned value. The uncertainty for the assigned value was estimated at the 95 % confidence level and it was 1.0–9.4 %. The evaluation of the performance was based on z and E_n scores. The z scores were calculated using the standard deviation for proficiency assessment at 95 % confidence level. In this interlaboratory comparison 99 % of the results were satisfactory when evaluated with z scores and when the deviation of 15–30 % for the synthetic samples (Appendix 12). Further, when the evaluation was based on E_n values (A1T: Bromodichloromethane; D2T and U4T: Chloroform), 100 % of the results were satisfactory.

Performance evaluation was not given for the swimming pool water sample U3T due to the distribution and high variation of the results. Trichloroacetic acid (TCA), which is known to decarboxylate to chloroform at high temperature, was added to the sample,

Proftest SYKE carried out a similar interlaboratory comparison in 2016 where 70 % (based on z scores) of the results were satisfactory [7].

KIRJALLISUUS

1. SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
2. ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R. (2006) The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, www.iupac.org.
4. Camman, K., Hübner, K. (1993) False results in headspace-gas chromatographic analysis of trihalomethanes in swimming pool water due to elevated headspace temperatures. Journal of Chromatography 648, 294-298.
5. Lukkarinen, T., Kuningas, I. (2002) Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen monisteita 9/2002. Uima-allasvesien trihalometaanipitoisuuksista. 6 s.
6. Proftest SYKE Guide for participants: www.syke.fi/proftest/en → Current proficiency test www.syke.fi/download/noname/%7B3FFB2F05-9363-4208-9265-1E2CE936D48C%7D/39886.
7. Koivikko, R., Nuutinen, J., Ilmakunnas, M. (2016) Laboratorioiden välinen vertailumittaus 02/2016. Trihalometaanit vedestä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 19/2016. 44 s. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/162391>.
8. Nuutinen, J., Rantakokko, P., Korhonen-Ylönen, K. (2014) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 11/2013. Trihalometaanivertailu. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 9/2014. 33 s. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/44790>
9. ISO 20595:2018 Water quality – Determination of selected highly volatile organic compounds in water – Method using gas chromatography and mass spectrometry by static headspace technique (HS-GC-MS).
10. Näykki, T., Virtanen, A. and Leito, I., 2012. Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred. Qual. Assur. 17: 603-612. *Mukit website:* www.syke.fi/envical.
11. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista annetun sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen muuttamisesta 683/2017. Helsingissä 6.10.2017. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170683>
12. Magnusson, B. Näykki, T., Hovind, H., Krysell, M., Sahlin E., 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest Report TR 537 (ed. 4). www.nordtest.info

LIITE 1: Vertailumittauksen osallistujat*Participants in the interlaboratory comparison*

Maa Country	Osallistuja Participant
Suomi / Finland	Eurofins Ahma Oy, Rovaniemi Eurofins Environment Testing Finland Oy, Lahti Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere Novalab Oy SGS Finland Oy, Kotka SYKE Ympäristökemia Helsinki

LIITE 2: Näytteiden valmistus

Preparation of the samples

Näytteiden lisäysliuokset valmistettiin gravimetrisesti käyttäen Supelcon ja Sigma-Aldrichin NIST-jäljitettäviä varmennettuja vertailuaineita. Liuosten laimentamiseen käytettiin metanolia.

Näytteiden valmistuksessa käytettiin seuraavia kaupallisia ampulleja ja liuotinta:

Kloroformi: Chloroform, Neat, 1000 mg, Supelco 48520-U

Bromoformi: Bromoform 5000 µg/ml in methanol, Supelco 40212

Bromidikloorimetaani: Bromodichloromethane, 5000 µg/ml in methanol, Supelco 40046

Dibromikloorimetaani: Dibromochloromethane, 5000 µg/ml in methanol, Supelco 40200-U

Trikloorietikkahappo: Trichloroacetic acid, ≥ 99.0%, Sigma-Aldrich T6399-250G

Metanoli: PESTINORM for purge&trap GC analysis, VWR, PROLABO 83967.290

Kloroformista valmistettiin kantaliuos laimentamalla 139 µl kloroformia 10 ml metanolia.

Kloroformin pitoisuus kantaliuoksessa oli 20,24 mg/ml.

THM-yhdisteistä valmistettiin LAIM1-liuokset laimentamalla metanolilla kantaliuoksia seuraavasti:

Taulukko 1. THM-yhdisteiden kantaliuosten laimennokset

Yhdiste	Punnitukset		Tilavuudet		Pitoisuus
	MeOH	Yhdiste	MeOH	Yhdiste	LAIM1
	g	g	ml	ml	µg/ml
Dibromikloorimetaani	1,03601	0,11841	1,31	0,15	512,9
Bromoformi	1,04343	0,10895	1,32	0,14	472,7
Bromidikloorimetaani	0,97922	0,11458	1,24	0,14	523,8
Kloroformi	1,58358	0,15104	2,00	0,19	1762,4

Näyte A1T valmistettiin laimentamalla THM-yhdisteiden LAIM1 liuoksia 75 ml metanolia.

Taulukko 2. Näytteen A1T valmistus

A1T	ml	g	A1T µg/ml
Metanoli	75,085	59,39238	
Dibromikloorimetaani	0,822	0,64984	5,46
Bromoformi	0,484	0,38251	2,96
Bromidikloorimetaani	0,480	0,37965	3,26
Kloroformi	0,337	0,26633	7,69

Näyte D2T valmistettiin laimentamalla THM-yhdisteiden LAIM1 liuoksia metanolilla ja lisäämällä seosta 5,387 ml 5 litraan talousvettä.

Taulukko 3. Näytteen D2T valmistus

D2T	ml	g	Seos-D2T µg/ml	D2T µg/l
Metanoli	5,048	3,99318		
Dibromikloorimetaani	0,073	0,05805	6,987	7,53
Bromoformi	0,070	0,05532	6,137	6,61
Bromidikloorimetaani	0,098	0,07768	9,548	10,3
Kloroformi	0,097	0,07700	31,846	34,3

Näyte U3T valmistettiin laimentamalla THM-yhdisteiden LAIM1 liuoksia metanolilla ja lisäämällä seosta 5,202 ml 5 litraan uima-allasvettä. Näytteeseen U3T lisättiin myös trikloori-etikkahappoa (TCA) ja sen pitoisuus näytteessä U3T oli 229 µg/l. Uima-allasvedessä kloroformin taustapitoisuus oli testiaineiston perusteella 16,2–23,8 µg/l ennen LAIM1 liuoksen lisäämistä.

Taulukko 4. Näytteen U3T valmistus

U3T	ml	g	Seos-U3T µg/ml	U3T µg/l
Metanoli	5,032	3,98010		
Dibromikloorimetaani	0,051	0,04035	4,856	5,05
Bromoformi	0,040	0,03131	3,473	3,61
Bromidikloorimetaani	0,059	0,04663	5,732	5,96
Kloroformi	0,020	0,01609	6,655	23,12–30,72

Näyte U4T valmistettiin laimentamalla THM-yhdisteiden LAIM1 liuoksia metanolilla ja lisäämällä seosta 5,316 ml 5 litraan uima-allasvettä. Uima-allasvedessä kloroformin taustapitoisuus oli testiaineiston perusteella 16,2–23,8 µg/l ennen LAIM1 liuoksen lisäämistä.

Taulukko 5. Näytteen U4T valmistus

U4T	ml	g	Seos-U4T µg/ml	U4T µg/l
Metanoli	5,018	3,96888		
Dibromikloorimetaani	0,074	0,05856	7,142	7,59
Bromoformi	0,069	0,05475	6,155	6,54
Bromidikloorimetaani	0,096	0,07609	9,477	10,08
Kloroformi	0,059	0,04696	19,680	37,13–44,73

LIITE 3: Näytteiden homogeenisuuden testaus

Homogeneity of the samples

Uima-allas- ja talousvesinäytteiden homogeenisuus testattiin määrittämällä THM-pitoisuudet kahdesta osanäytteestä rinnakkaismäärityksinä.

Homogeenisuuskriteerit / Criteria for homogeneity

$$s_{anal}/s_h < 0,5$$

$$s_{sam}^2 < c, \text{ missä}$$

s_h = homogeenisuustestauksen tavoitehajonta

(standard deviation for homogeneity testing)

s_{anal} = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä

(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)

s_{sam} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta

(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

$$c = F1 \times s_{all}^2 + F2 \times s_{anal}^2, \text{ missä}$$

$$s_{all}^2 = (0,3 \times s_h)^2$$

F1 ja F2 ovat F-jakauman taulukoituja, osanäytteiden lukumäärän mukaisia vakioita [3].

(F1 and F2 are constants of F distribution derived from the standard statistical tables for the tested number of sample [3].)

Testisuure/Näyte Measurand/Sample	Pitoisuus Concentration [µg/l]	n	Spt %	Sh %	Sh	Sanal	Sanal/Sh	Sanal/Sh < 0,5?	Ssam ²	C	Ssam ² < C?
CHBrCl ₂ / D2T	13,0	2	10	10	1,30	0,46	0,35	Kyllä / Yes	0,00	2,43	Kyllä / Yes
CHBrCl ₂ / U3T	7,41	2	15	15	1,11	0,11	0,10	Kyllä / Yes	0,06	0,53	Kyllä / Yes
CHBrCl ₂ / U4T	13,8	2	15	15	2,07	0,16	0,07	Kyllä / Yes	0,11	1,69	Kyllä / Yes
CHBr ₃ / D2T	7,83	2	10	10	0,78	0,17	0,22	Kyllä / Yes	0,04	0,48	Kyllä / Yes
CHBr ₃ / U3T	4,61	2	12,5	12,5	0,58	0,12	0,20	Kyllä / Yes	0,00	0,24	Kyllä / Yes
CHBr ₃ / U4T	8,14	2	12,5	12,5	1,02	0,09	0,08	Kyllä / Yes	0,00	0,42	Kyllä / Yes
CHCl ₃ / D2T	33,6	2	-	10	3,36	1,27	0,38	Kyllä / Yes	0,00	17,9	Kyllä / Yes
CHCl ₃ / U3T	36,9	2	-	10	3,69	1,30	0,12	Kyllä / Yes	1,69	6,41	Kyllä / Yes
CHCl ₃ / U4T	44,0	2	-	10	4,40	0,82	0,19	Kyllä / Yes	3,35	12,6	Kyllä / Yes
CHBr ₂ Cl / D2T	8,62	2	12,5	12,5	1,07	0,16	0,15	Kyllä / Yes	0,00	0,62	Kyllä / Yes
CHBr ₂ Cl / U3T	6,16	2	12,5	12,5	0,77	0,03	0,03	Kyllä / Yes	0,01	0,21	Kyllä / Yes
CHBr ₂ Cl / U4T	9,09	2	12,5	12,5	1,14	0,18	0,16	Kyllä / Yes	0,00	0,72	Kyllä / Yes

Spt % = tavoitehajonta

Johtopäätös: Homogeenisuustestin kriteerit täyttyivät, joten näytteitä voitiin pitää homogeenisina.

Conclusion: The samples could be considered as homogenous because the criteria for the homogeneity were met.

LIITE 4: Näytteiden säilyvyyden testaus

Stability of the samples

Näytteet toimitettiin osallistujille 30.1.2018 ja ne olivat perillä seuraavana päivänä. Näytteiden THM-pitoisuudet pyydettiin määrittämään viimeistään 2.2.2018. Säilyvyys testattiin määrittämällä THM-pitoisuudet rinnakkaismäärityksinä kahdessa eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä.

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability: $D < 0,3 \times s_{pt}$, missä

D = |Tulos säilytyslämpötilassa 20 °C – tulos säilytyslämpötilassa 4 °C|
/the result at 20 °C – the result at 4 °C/

s_{pt} = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta) (standard deviation for proficiency assessment)

CHBrCl₂

Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]
Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)
D2T	10,2	10,0	U3T	7,24	6,86	U4T	10,7	10,8
D	0,1		D	0,38		D	0,2	
$0,3 \times s_{pt}$	0,3		$0,3 \times s_{pt}$	0,28		$0,3 \times s_{pt}$	0,4	
D < 0.3 × s _{pt} ? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s _{pt} ? Ei / No ¹			D < 0.3 × s _{pt} ? Kyllä / Yes		

CHBr₃

Näyte Sample	Tulos Result	[µg/ml]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]
Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)
A1T	2,75	2,79	D2T	6,66	6,89	U3T	3,96	3,81	U4T	7,13	6,81
D	0,04		D	0,23		D	0,15		D	0,32	
$0,3 \times s_{pt}$	0,07		$0,3 \times s_{pt}$	0,19		$0,3 \times s_{pt}$	0,13		$0,3 \times s_{pt}$	0,22	
D < 0.3 × s _{pt} ? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s _{pt} ? Ei / No ¹			D < 0.3 × s _{pt} ? Ei / No ¹			D < 0.3 × s _{pt} ? Ei / No ¹		

CHCl₃

Näyte Sample	Tulos Result	[µg/ml]
Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)
A1T	8,24	7,99
D	0,25	
$0,3 \times s_{pt}$	0,17	
D < 0.3 × s _{pt} ? Ei / No ¹		

CHBr₂Cl

Näyte Sample	Tulos Result	[µg/ml]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]	Näyte Sample	Tulos Result	[µg/l]
Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)	Pvm Date	1.2. (20 °C)	1.2. (4 °C)
A1T	5,39	5,37	D2T	7,65	7,91	U3T	5,39	5,25	U4T	8,05	7,95
D	0,02		D	0,26		D	0,14		D	0,10	
$0,3 \times s_{pt}$	0,12		$0,3 \times s_{pt}$	0,28		$0,3 \times s_{pt}$	0,19		$0,3 \times s_{pt}$	0,26	
D < 0.3 × s _{pt} ? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s _{pt} ? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s _{pt} ? Kyllä / Yes			D < 0.3 × s _{pt} ? Kyllä / Yes		

¹⁾ Ero sisältyy analyttiseen virheeseen / The difference is within the analytical error

Johtopäätös: Säilyvyystestin kriteerit täyttyivät, joten näytteitä voitiin pitää säilyvinä.

Conclusion: The criterion for stability was fulfilled, thus the samples were considered stable.

LIITE 5: Palaute vertailumittauksesta*Feedback from the proficiency test***OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE***Feedback from the participants*

Osallistuja Participant	Kommentit tuloksista Comments to the results	Proftest SYKE:n vastine Action / Proftest
3	Järjestäjä jättänyt arvioimatta kolme tulosta.	Näytteen A1T bromodikloorimetaanitulokset ja näytteiden D2T sekä U4T kloroformitulokset arvioitiin E_n -arvojen avulla pienen tulosaineiston vuoksi ($n_{stat} < 6$, Liite 10). Lisäksi pätevyyden arviointia ei tehty näytteen U3T kloroformituloksille tulosjoukon jakautumisen ja hajonnan vuoksi (kts. Kappale 3.2).

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE*Feedback to the participants*

Osallistuja Participant	Kommentti Comments	
1	A1T: Trikloorimetaani	Osallistujien rinnakkaistulokset mainituilla testisuureilla poikkeavat merkittävästi muista rinnakkaistuloksista mainituilla näytteillä (Cochran testi). Osallistujien tulisi uudelleen arvioida rinnakkaismääritysten sallittu vaihteluväli.
6	U4T: Bromidikloorimetaani ja kloroformi	
5	Pullonumerot puuttuivat tulostaulukosta. Lisätty Proftest SYKE:n toimesta. Pullonumerotieto on tärkeä erityisesti haihtuvilla yhdisteillä. Sen avulla saadaan näkyviin mahdollinen näytteiden valmistuksesta johtuva pitoisuustasojen muutos.	
6	Mittausepävarmuudet paljon suuremmat kuin talousvesiasetuksessa 683/2017 Liite III Taulukko 1 sallitaan (40 % THM summalle) [11]. Talousveden valvontatutkimuksiin käytettävien menetelmien on oltava asetuksen liitteen III taulukon 1 mukaiset viimeistään vuoden 2020 alusta.	

LIITE 6: Vertailuarvot ja niiden epävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Yksikkö Unit	Vertailuarvo Assigned value	U_{pt}	U_{pt} , %	Vertailuarvon määrittystapa Evaluation method of assigned value	u_{pt}/s_{pt}
Bromodichloromethane	A1T	µg/ml	3.24	0.14	4.4	Laskennallinen arvo / Calculated value	
	D2T	µg/l	9.69	0.63	6.5	Mediaani / Median	0.33
	U3T	µg/l	6.30	0.53	8.4	Mediaani / Median	0.28
	U4T	µg/l	9.68	0.91	9.4	Mediaani / Median	0.31
Bromoform	A1T	µg/ml	2.96	0.23	7.8	Laskennallinen arvo / Calculated value	
	D2T	µg/l	6.31	0.40	6.3	Mediaani / Median	0.32
	U3T	µg/l	3.57	0.25	7.1	Mediaani / Median	0.28
	U4T	µg/l	5.83	0.38	6.6	Mediaani / Median	0.26
Chloroform	A1T	µg/ml	7.60	0.08	1.0	Laskennallinen arvo / Calculated value	
	D2T	µg/l	30.5	1.6	5.4	Mediaani / Median	
	U3T	µg/l	-				
	U4T	µg/l	37.1	2.2	6.0	Mediaani / Median	
Dibromochloromethane	A1T	µg/ml	5.46	0.16	2.9	Keskiarvo / Mean	0.19
	D2T	µg/l	7.50	0.56	7.5	Mediaani / Median	0.30
	U3T	µg/l	5.00	0.38	7.6	Mediaani / Median	0.30
	U4T	µg/l	6.81	0.54	7.9	Mediaani / Median	0.32

U_{pt} = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus
 Vertailuarvon luotettavuutta on arviotu kriteerillä u_{pt}/s_{pt} , missä
 s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta
 u_{pt} = vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$, niin vertailuarvo on luotettava ja z-arvot ovat hyväksyttäviä.

U_{pt} = Expanded uncertainty of the assigned value
 Criterion for reliability of the assigned value $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, where
 s_{pt} = target value of the standard deviation for proficiency assessment
 u_{pt} = standard uncertainty of the assigned value

If $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, the assigned value is reliable and the z scores are qualified.

LIITE 7: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä*Terms in the results table***Osallistujakohtaiset tulokset**

Measurand	Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z score	z-arvo $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$, missä x_i = Yksittäisen osallistujan tulos x_{pt} = Vertailuarvo s_{pt} = Arvioinnissa käytetty hajonta
Assigned value	Vertailuarvo
$2 \times s_{pt}$ %	Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä
Participant's result	Osallistujan raportoitu tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
sd	Keskihajonta
sd%	Keskihajonta, %
n (stat)	Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen: Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

x^* = tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483 \times$ mediaani erotuksista $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, joiden poikkeama robustista keskiarvosta on suurempi kuin arvo $\varphi = 1,5 \times s^*$. Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{jos } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{jos } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases} \quad (\varphi = 1,5 \times s^*)$$

Uusi robusti keskiarvo ja -keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu [2].

Terms in the results table

Results of each participant

Measurand	The tested parameter
Sample	The code of the sample
z score	Calculated as follows: $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$ where x_i = the result of the individual participant x_{pt} = assigned value s_{pt} = the standard deviation for proficiency assessment
Assigned value	The reference value
$2 \times s_{pt}$ %	The standard deviation for proficiency assessment (s_{pt}) at the 95 % confidence level
Participant's result	The result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md	Median
sd	Standard deviation
sd%	Standard deviation, %
n (stat)	Number of results in statistical processing

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – questionable ($2 < z < 3$), positive error, the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

q – questionable ($-3 < z < -2$), negative error, the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

Robust analysis

The items of data are sorted into increasing order, $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$.

Initial values for x^* and s^* are calculated as:

$$x^* = \text{median of } x_i \ (i = 1, 2, \dots, p)$$

$$s^* = 1.483 \times \text{median of } |x_i - x^*| \ (i = 1, 2, \dots, p)$$

The mean x^* and s^* are updated as follows:

Calculate $\varphi = 1.5 \times s^*$. A new value is then calculated for each result x_i ($i = 1, 2 \dots p$):

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{if } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{if } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{otherwise} \end{cases}$$

The new values of x^* and s^* are calculated from:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process convergences [2].

LIITE 8: Osallistujakohtaiset tulokset

Results of each participant

Participant 1												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	sd	sd %	n (stat)
Bromodichloromethane	µg/ml	A1T			3.24		3.2	3.3	3.2	0.1	2.0	5
	µg/l	D2T		-0.35	9.69	20	9.36	9.69	9.74	0.78	8.0	6
	µg/l	U3T		-0.15	6.30	30	6.16	6.30	6.46	0.67	10.3	6
	µg/l	U4T		-0.24	9.68	30	9.33	9.68	9.89	1.14	11.6	6
Bromoform	µg/ml	A1T		-1.76	2.96	15	2.57	2.82	2.85	0.22	7.8	6
	µg/l	D2T		-1.32	6.31	20	5.48	6.31	6.28	0.48	7.7	6
	µg/l	U3T		-0.01	3.57	25	3.57	3.57	3.51	0.30	8.7	6
	µg/l	U4T		-0.26	5.83	25	5.64	5.83	5.99	0.49	8.1	6
Chloroform	µg/ml	A1T		-0.10	7.60	15	7.55	8.08	8.25	0.68	8.3	6
	µg/l	D2T			30.5		28	30	30	2	6.1	5
	µg/l	U3T					26.2	30.3	31.0	5.2	16.8	6
	µg/l	U4T			37.1		36	37	38	3	6.7	5
Dibromochloromethane	µg/ml	A1T		-0.22	5.46	15	5.37	5.38	5.46	0.19	3.5	6
	µg/l	D2T		-0.94	7.50	25	6.62	7.50	7.46	0.69	9.2	6
	µg/l	U3T		-0.26	5.00	25	4.84	5.00	5.00	0.47	9.3	6
	µg/l	U4T		-0.26	6.81	25	6.59	6.81	7.05	0.68	9.7	6

Participant 2												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	sd	sd %	n (stat)
Bromodichloromethane	µg/ml	A1T			3.24		3.3	3.3	3.2	0.1	2.0	5
	µg/l	D2T		0.23	9.69	20	9.91	9.69	9.74	0.78	8.0	6
	µg/l	U3T		0.14	6.30	30	6.44	6.30	6.46	0.67	10.3	6
	µg/l	U4T		-0.33	9.68	30	9.20	9.68	9.89	1.14	11.6	6
Bromoform	µg/ml	A1T		-0.56	2.96	15	2.84	2.82	2.85	0.22	7.8	6
	µg/l	D2T		0.46	6.31	20	6.60	6.31	6.28	0.48	7.7	6
	µg/l	U3T		0.00	3.57	25	3.57	3.57	3.51	0.30	8.7	6
	µg/l	U4T		-0.44	5.83	25	5.51	5.83	5.99	0.49	8.1	6
Chloroform	µg/ml	A1T		0.54	7.60	15	7.91	8.08	8.25	0.68	8.3	6
	µg/l	D2T			30.5		32	30	30	2	6.1	5
	µg/l	U3T					26.4	30.3	31.0	5.2	16.8	6
	µg/l	U4T			37.1		37	37	38	3	6.7	5
Dibromochloromethane	µg/ml	A1T		0.34	5.46	15	5.60	5.38	5.46	0.19	3.5	6
	µg/l	D2T		0.56	7.50	25	8.03	7.50	7.46	0.69	9.2	6
	µg/l	U3T		0.25	5.00	25	5.16	5.00	5.00	0.47	9.3	6
	µg/l	U4T		-0.09	6.81	25	6.74	6.81	7.05	0.68	9.7	6

Participant 3												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	sd	sd %	n (stat)
Bromodichloromethane	µg/ml	A1T			3.24		3.2	3.3	3.2	0.1	2.0	5
	µg/l	D2T		-1.02	9.69	20	8.70	9.69	9.74	0.78	8.0	6
	µg/l	U3T		-0.72	6.30	30	5.62	6.30	6.46	0.67	10.3	6
	µg/l	U4T		-0.87	9.68	30	8.41	9.68	9.89	1.14	11.6	6
Bromoform	µg/ml	A1T		1.33	2.96	15	3.26	2.82	2.85	0.22	7.8	6
	µg/l	D2T		-0.13	6.31	20	6.23	6.31	6.28	0.48	7.7	6
	µg/l	U3T		-1.22	3.57	25	3.03	3.57	3.51	0.30	8.7	6
	µg/l	U4T		0.08	5.83	25	5.89	5.83	5.99	0.49	8.1	6
Chloroform	µg/ml	A1T		1.32	7.60	15	8.35	8.08	8.25	0.68	8.3	6
	µg/l	D2T			30.5		29	30	30	2	6.1	5
	µg/l	U3T					38.2	30.3	31.0	5.2	16.8	6
	µg/l	U4T			37.1		35	37	38	3	6.7	5
Dibromochloromethane	µg/ml	A1T		-0.16	5.46	15	5.40	5.38	5.46	0.19	3.5	6
	µg/l	D2T		-0.67	7.50	25	6.87	7.50	7.46	0.69	9.2	6
	µg/l	U3T		-0.99	5.00	25	4.38	5.00	5.00	0.47	9.3	6
	µg/l	U4T		-0.58	6.81	25	6.32	6.81	7.05	0.68	9.7	6

Participant 4												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	sd	sd %	n (stat)
Bromodichloromethane	µg/ml	A1T			3.24		3.3	3.3	3.2	0.1	2.0	5
	µg/l	D2T		0.35	9.69	20	10.03	9.69	9.74	0.78	8.0	6
	µg/l	U3T		0.59	6.30	30	6.86	6.30	6.46	0.67	10.3	6
	µg/l	U4T		0.81	9.68	30	10.85	9.68	9.89	1.14	11.6	6
Bromoform	µg/ml	A1T		-0.77	2.96	15	2.79	2.82	2.85	0.22	7.8	6
	µg/l	D2T		0.91	6.31	20	6.89	6.31	6.28	0.48	7.7	6
	µg/l	U3T		0.53	3.57	25	3.81	3.57	3.51	0.30	8.7	6
	µg/l	U4T		1.34	5.83	25	6.81	5.83	5.99	0.49	8.1	6
Chloroform	µg/ml	A1T		0.69	7.60	15	8.00	8.08	8.25	0.68	8.3	6
	µg/l	D2T			30.5		33	30	30	2	6.1	5
	µg/l	U3T					34.4	30.3	31.0	5.2	16.8	6
	µg/l	U4T			37.1		42	37	38	3	6.7	5
Dibromochloromethane	µg/ml	A1T		-0.22	5.46	15	5.37	5.38	5.46	0.19	3.5	6
	µg/l	D2T		0.44	7.50	25	7.91	7.50	7.46	0.69	9.2	6
	µg/l	U3T		0.39	5.00	25	5.25	5.00	5.00	0.47	9.3	6
	µg/l	U4T		1.33	6.81	25	7.95	6.81	7.05	0.68	9.7	6

Participant 5												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	sd	sd %	n (stat)
Bromodichloromethane	µg/ml	A1T			3.24		3.3	3.3	3.2	0.1	2.0	5
	µg/l	D2T		-0.23	9.69	20	9.47	9.69	9.74	0.78	8.0	6
	µg/l	U3T		-0.15	6.30	30	6.16	6.30	6.46	0.67	10.3	6
	µg/l	U4T		0.24	9.68	30	10.03	9.68	9.89	1.14	11.6	6
Bromoform	µg/ml	A1T		-0.74	2.96	15	2.80	2.82	2.85	0.22	7.8	6
	µg/l	D2T		-0.32	6.31	20	6.11	6.31	6.28	0.48	7.7	6
	µg/l	U3T		-0.64	3.57	25	3.29	3.57	3.51	0.30	8.7	6
	µg/l	U4T		-0.08	5.83	25	5.77	5.83	5.99	0.49	8.1	6
Chloroform	µg/ml	A1T		1.00	7.60	15	8.17	8.08	8.25	0.68	8.3	6
	µg/l	D2T			30.5		30	30	30	2	6.1	5
	µg/l	U3T					26.6	30.3	31.0	5.2	16.8	6
	µg/l	U4T			37.1		38	37	38	3	6.7	5
Dibromochloromethane	µg/ml	A1T		-0.54	5.46	15	5.24	5.38	5.46	0.19	3.5	6
	µg/l	D2T		-0.44	7.50	25	7.09	7.50	7.46	0.69	9.2	6
	µg/l	U3T		-0.52	5.00	25	4.68	5.00	5.00	0.47	9.3	6
	µg/l	U4T		0.08	6.81	25	6.88	6.81	7.05	0.68	9.7	6

Participant 6												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	sd	sd %	n (stat)
Bromodichloromethane	µg/ml	A1T			3.24		3.8	3.3	3.2	0.1	2.0	5
	µg/l	D2T		1.35	9.69	20	11.00	9.69	9.74	0.78	8.0	6
	µg/l	U3T		1.32	6.30	30	7.55	6.30	6.46	0.67	10.3	6
	µg/l	U4T		1.25	9.68	30	11.50	9.68	9.89	1.14	11.6	6
Bromoform	µg/ml	A1T		-0.42	2.96	15	2.87	2.82	2.85	0.22	7.8	6
	µg/l	D2T		0.14	6.31	20	6.40	6.31	6.28	0.48	7.7	6
	µg/l	U3T		0.52	3.57	25	3.80	3.57	3.51	0.30	8.7	6
	µg/l	U4T		0.64	5.83	25	6.30	5.83	5.99	0.49	8.1	6
Chloroform	µg/ml	A1T		3.37	7.60	15	9.52	8.08	8.25	0.68	8.3	6
	µg/l	D2T			30.5		38	30	30	2	6.1	5
	µg/l	U3T					34.0	30.3	31.0	5.2	16.8	6
	µg/l	U4T			37.1		47	37	38	3	6.7	5
Dibromochloromethane	µg/ml	A1T		0.75	5.46	15	5.77	5.38	5.46	0.19	3.5	6
	µg/l	D2T		0.80	7.50	25	8.25	7.50	7.46	0.69	9.2	6
	µg/l	U3T		1.12	5.00	25	5.70	5.00	5.00	0.47	9.3	6
	µg/l	U4T		1.22	6.81	25	7.85	6.81	7.05	0.68	9.7	6

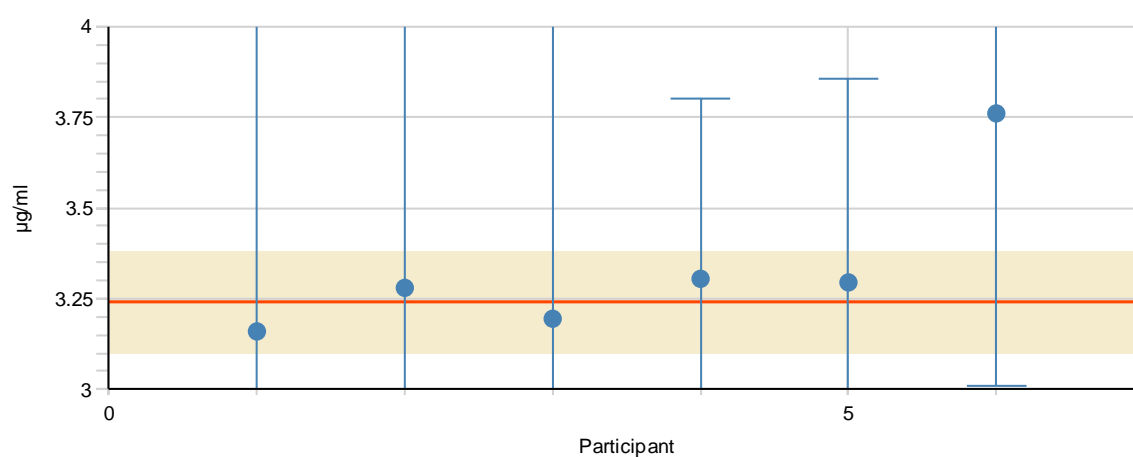
LIITE 9: Osallistujien tulokset ja niiden mittaausepävarmuudet

Results and their uncertainty estimates

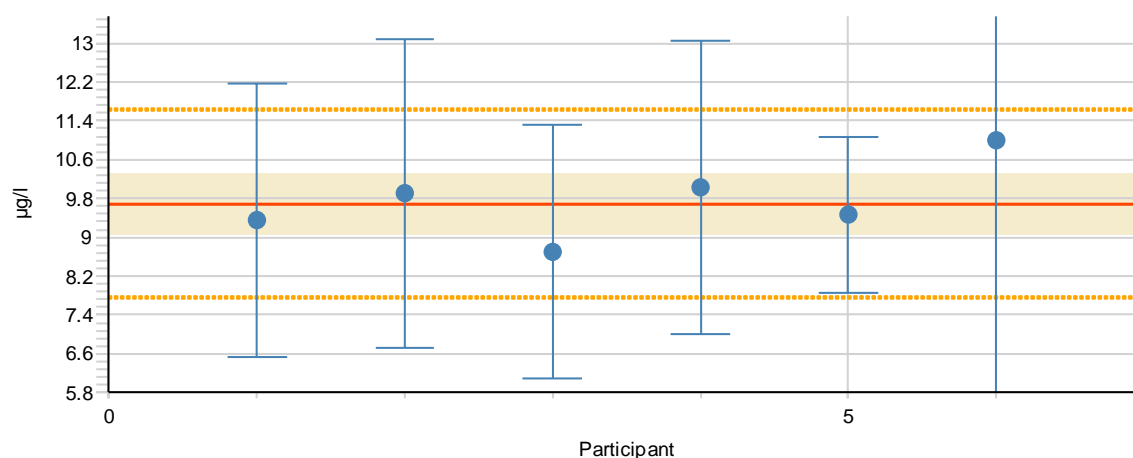
Kuvissa / In figures:

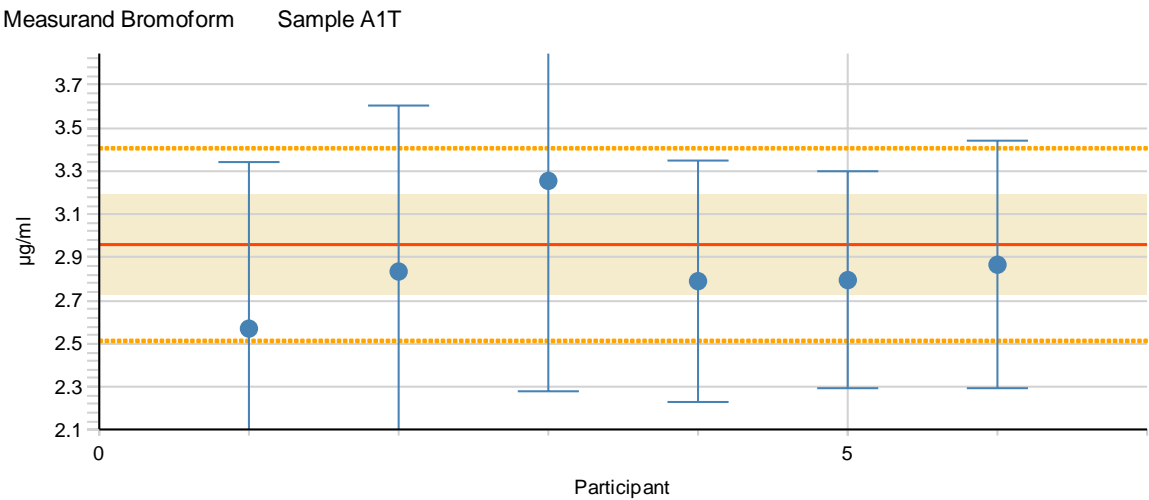
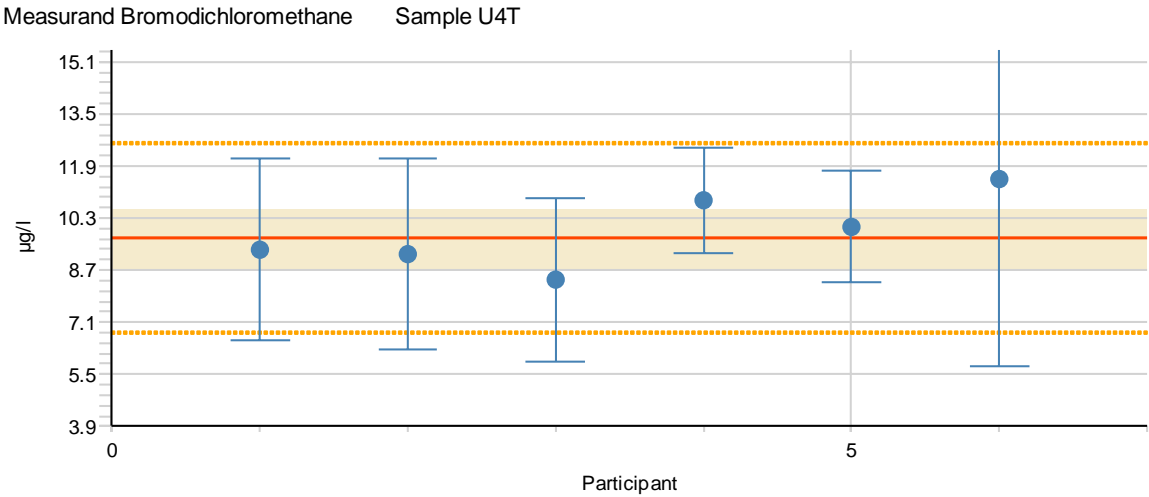
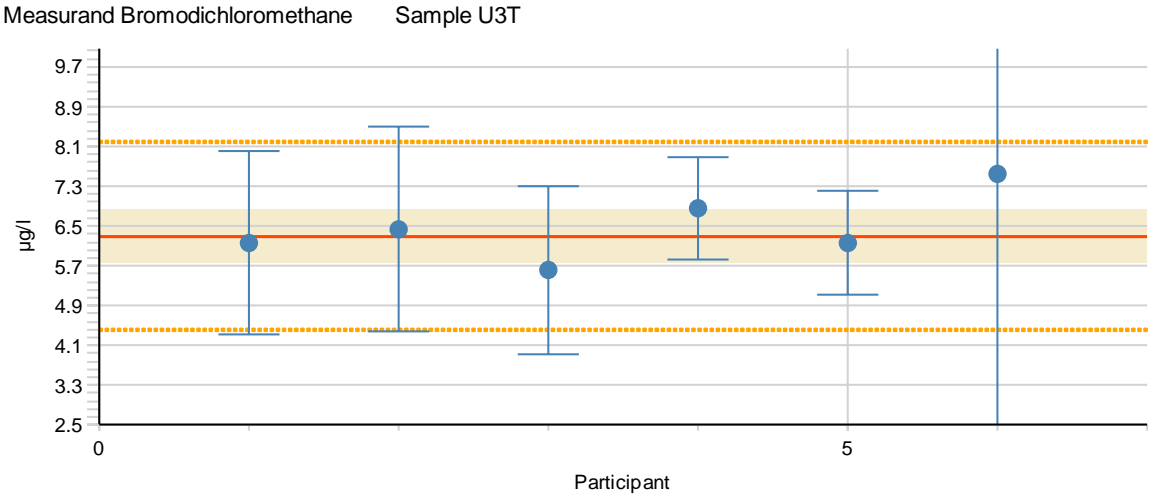
- Katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- The dashed lines describe the standard deviation for the proficiency assessment, red solid line shows the assigned value, shaded area describes the expanded measurement uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.

Measurand Bromodichloromethane Sample A1T

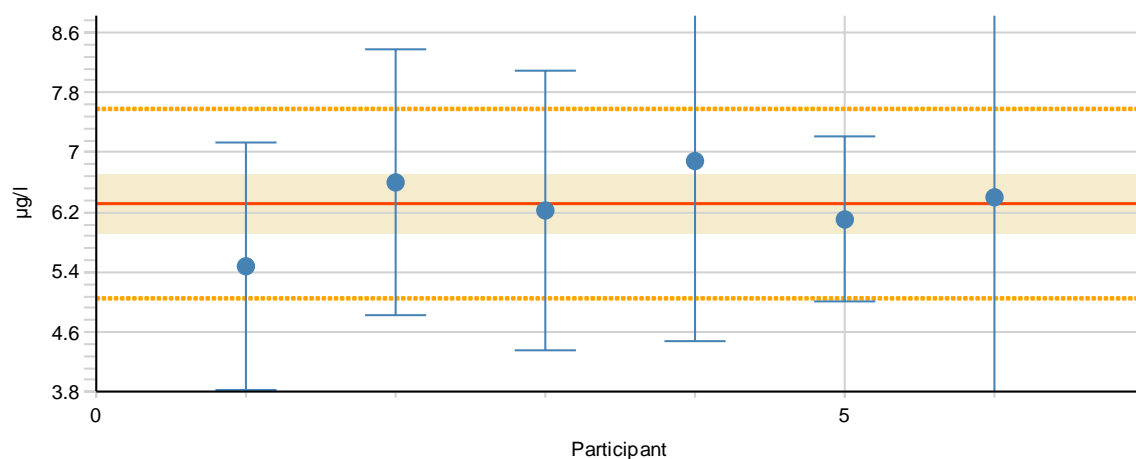


Measurand Bromodichloromethane Sample D2T

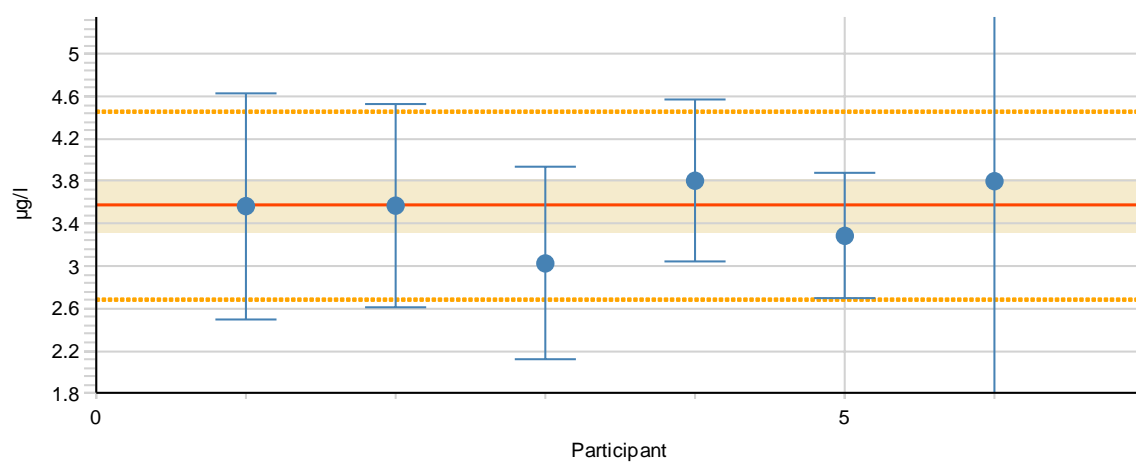




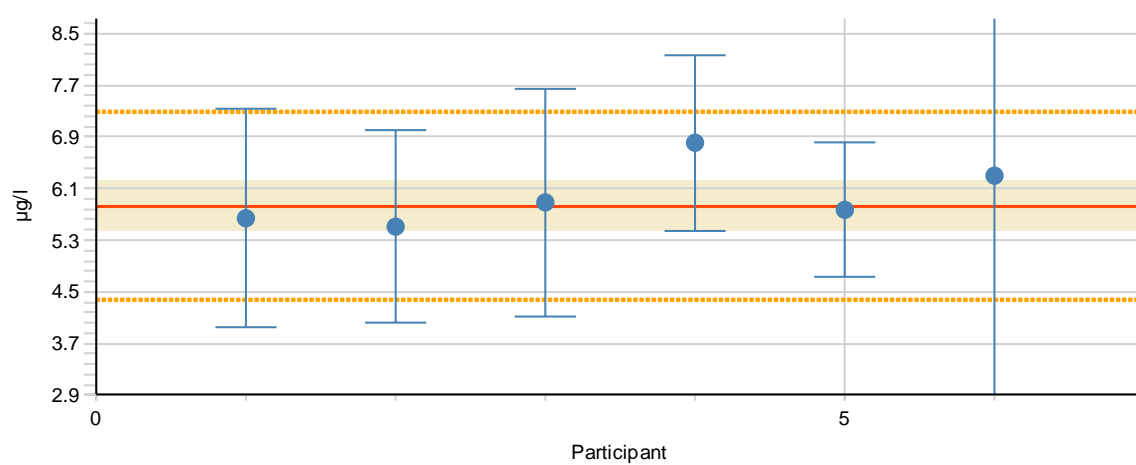
Measurand Bromoform Sample D2T

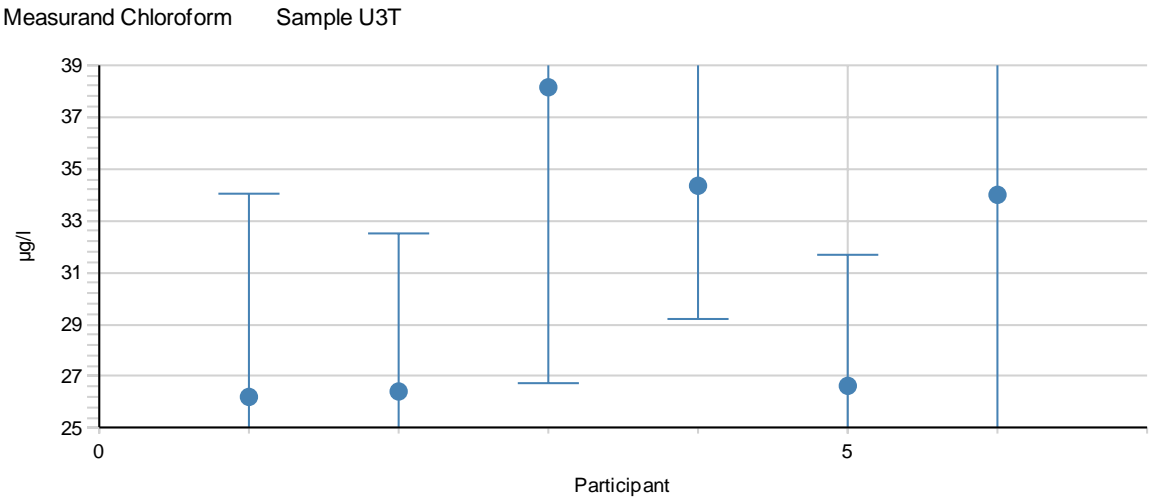
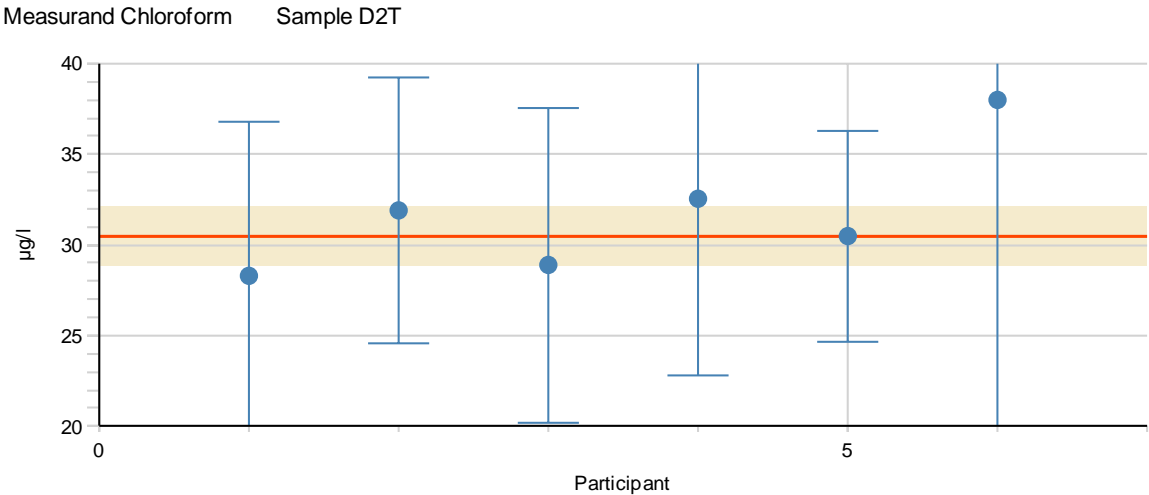
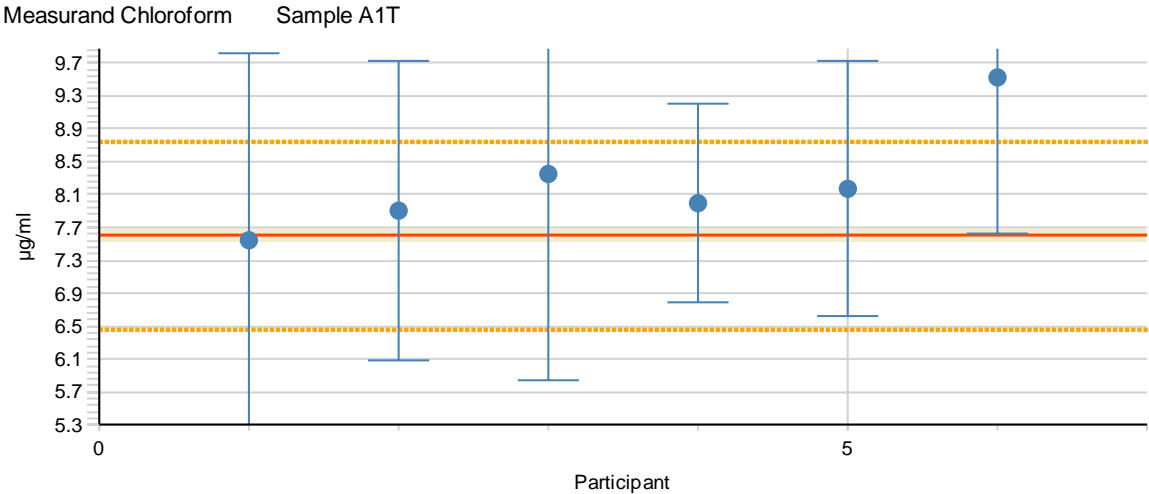


Measurand Bromoform Sample U3T

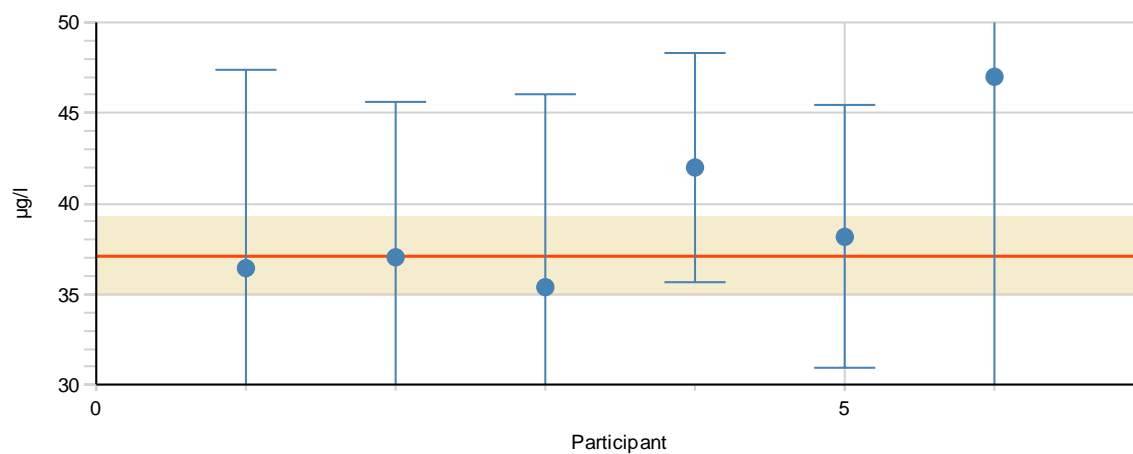


Measurand Bromoform Sample U4T

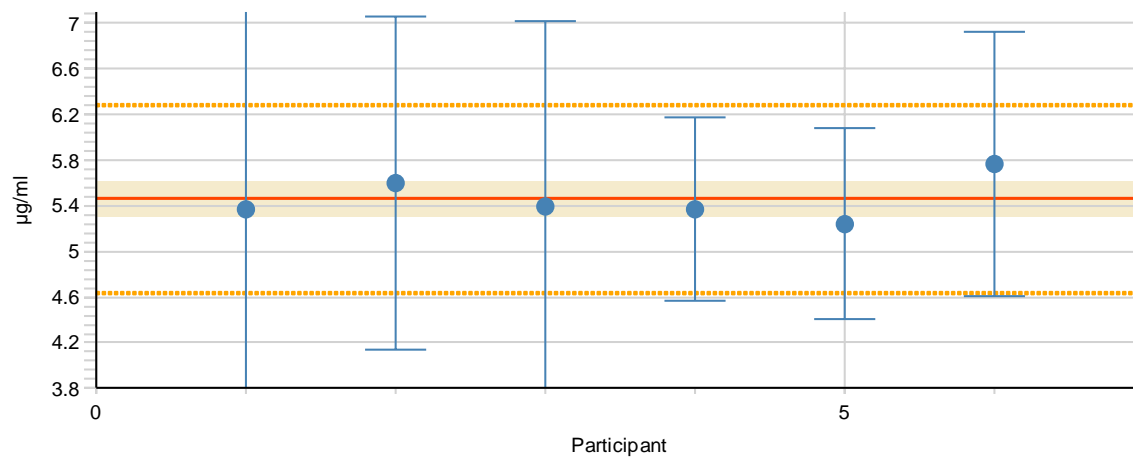




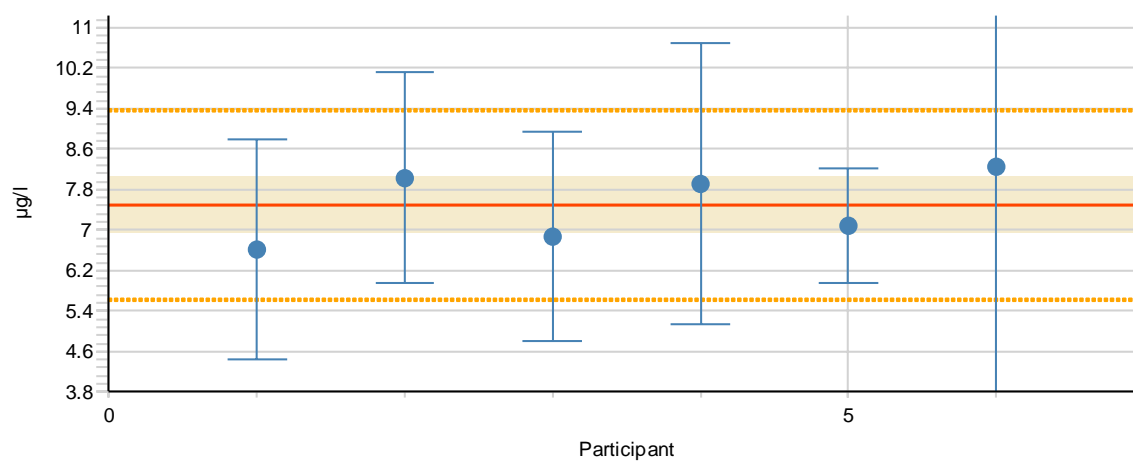
Measurand Chloroform Sample U4T

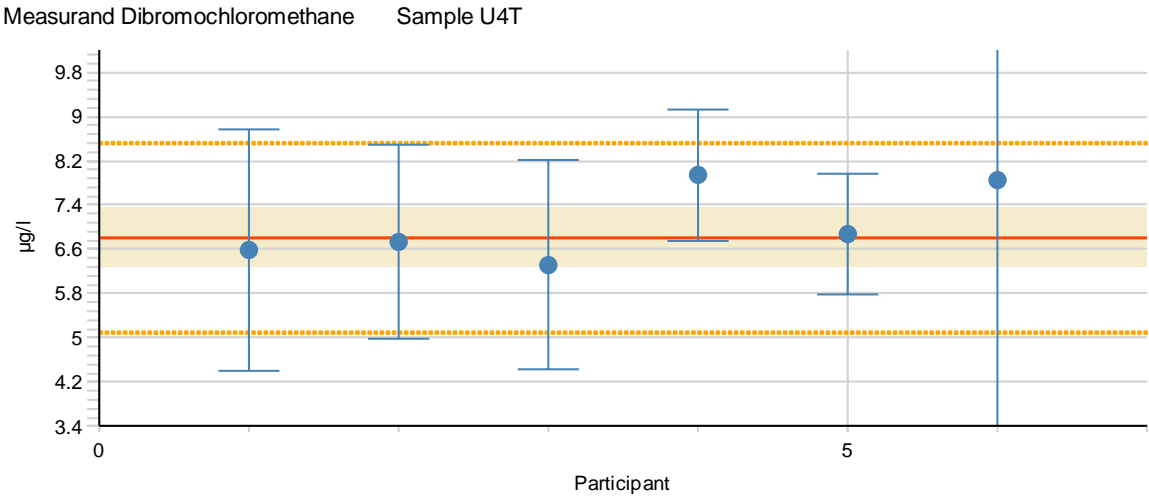
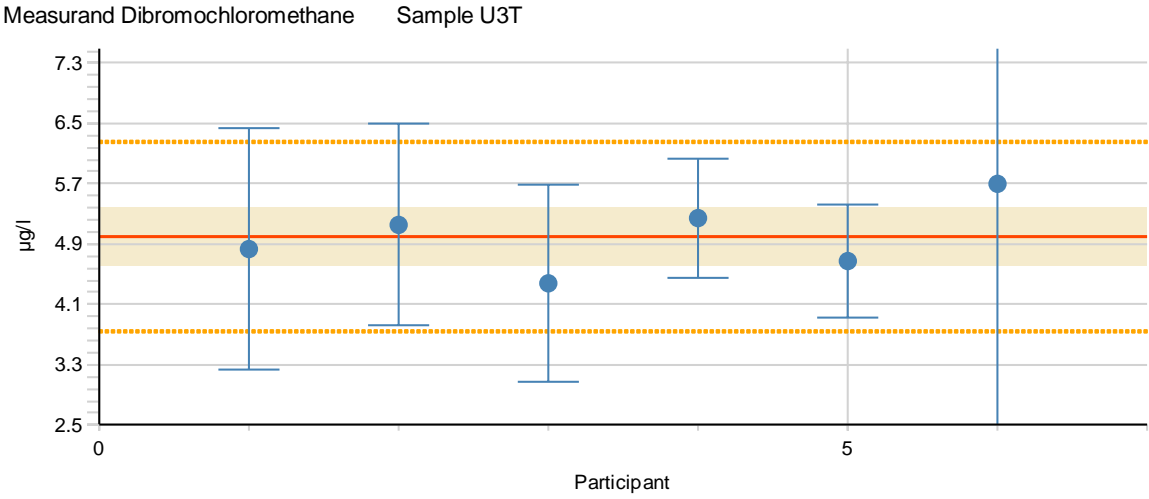


Measurand Dibromochloromethane Sample A1T



Measurand Dibromochloromethane Sample D2T





LIITE 10: Yhteenveto z- ja E_n -arvoista

Summary of the z and E_n scores

Yhteenveto tulosten arvioinnista z-arvoilla.

Summary of z scores.

Testisuure Measurand	Näyte Sample	1	2	3	4	5	6		%
Bromodichloromethane	A1T		
	D2T	S	S	S	S	S	S		100
	U3T	S	S	S	S	S	S		100
	U4T	S	S	S	S	S	S		100
Bromoform	A1T	S	S	S	S	S	S		100
	D2T	S	S	S	S	S	S		100
	U3T	S	S	S	S	S	S		100
	U4T	S	S	S	S	S	S		100
Chloroform	A1T	S	S	S	S	S	<i>U</i>		83.3
	D2T		
	U3T		
	U4T		
Dibromochloromethane	A1T	S	S	S	S	S	S		100
	D2T	S	S	S	S	S	S		100
	U3T	S	S	S	S	S	S		100
	U4T	S	S	S	S	S	S		100
% accredited		100	100	100	100	100	92		
		12	12	12	12	12			

S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), Q - questionable ($2 < z < 3$), q - questionable ($-3 < z < -2$),

U - unsatisfactory ($z \geq 3$), and u - unsatisfactory ($z \leq -3$), respectively

bold - accredited, italics - non-accredited, normal - other

% - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % in all: 99 % in accredited: 100 % in non-accredited: 92

Yhteenveto joidenkin tulosten arvioinnista E_n -arvoilla.

Summary of E_n scores for some results.

Testisuure Measurand	Näyte Sample	1	2	3	4	5	6		%
Bromodichloromethane	A1T	-0,08	0,04	-0,05	0,13	0,10	0,68		100
Chloroform	D2T	-0,25	0,19	-0,18	0,21	-0,00	0,39		100
	U4T	-0,06	-0,01	-0,16	0,73	0,14	0,42		100
% accredited		100	100	100	100	100	100		

E_n scores enable to estimate the proximity of participant results to the assigned value taking into consideration their reported expanded uncertainty

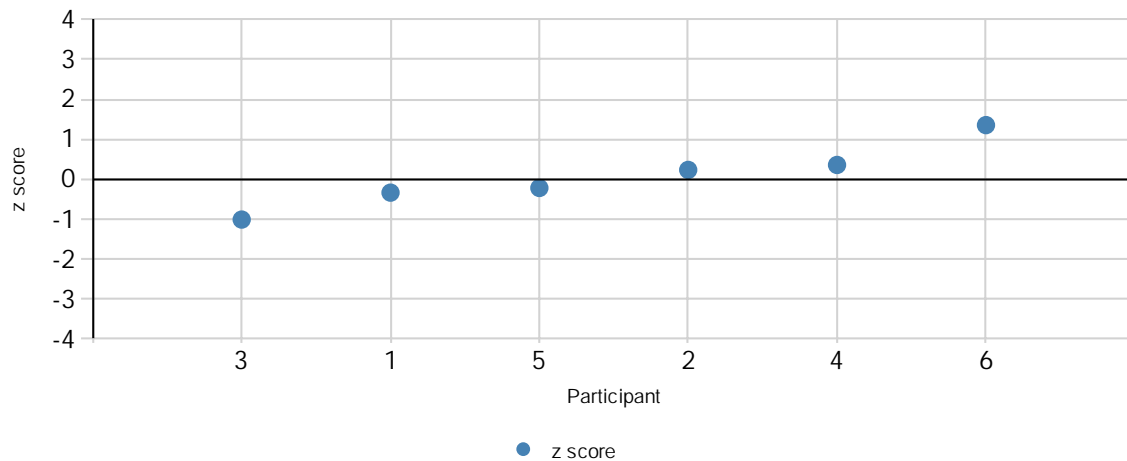
Scores of $-1.0 < E_n < 1.0$ indicate successful performance

Scores of $E_n \geq 1.0$ or $E_n \leq -1.0$ indicate a need to review the uncertainty estimated or to correct a measurement issue

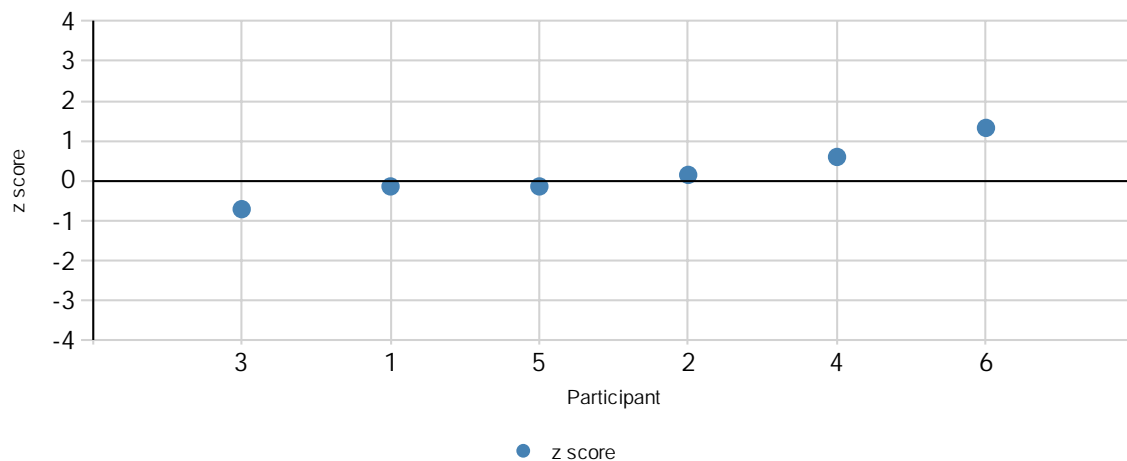
LIITE 11: z-arvot suuruusjärjestyksessä

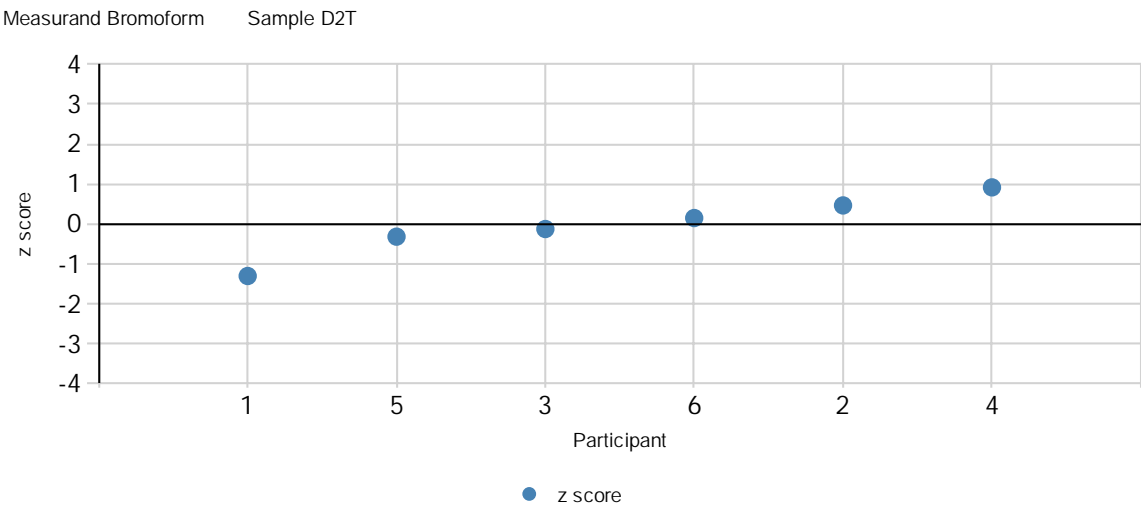
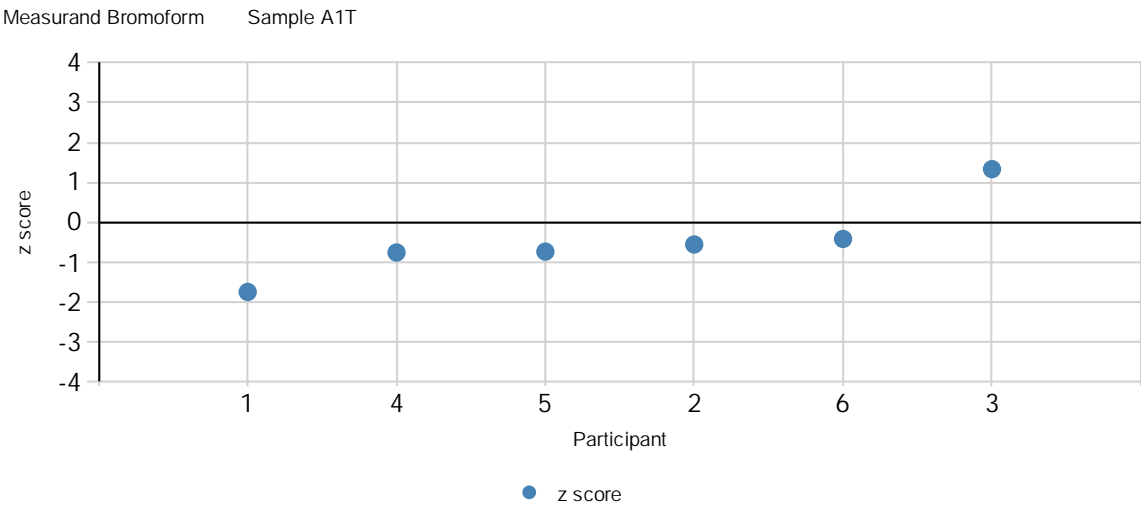
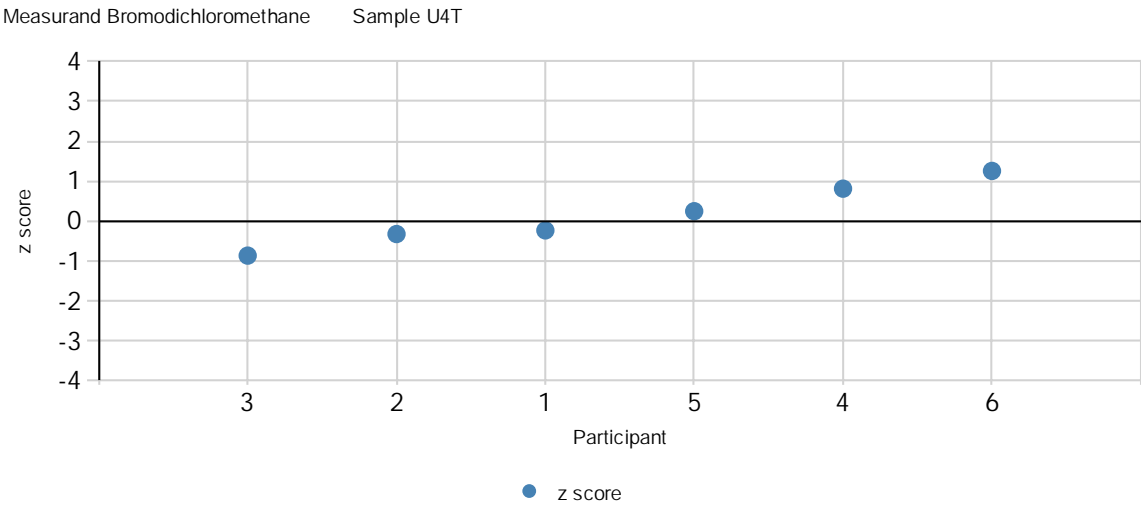
z scores in ascending order

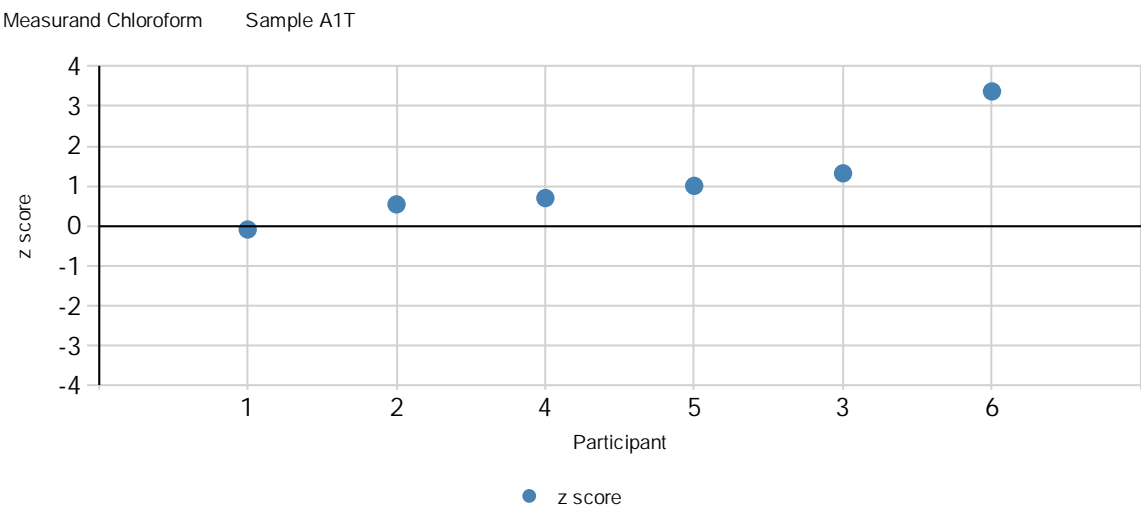
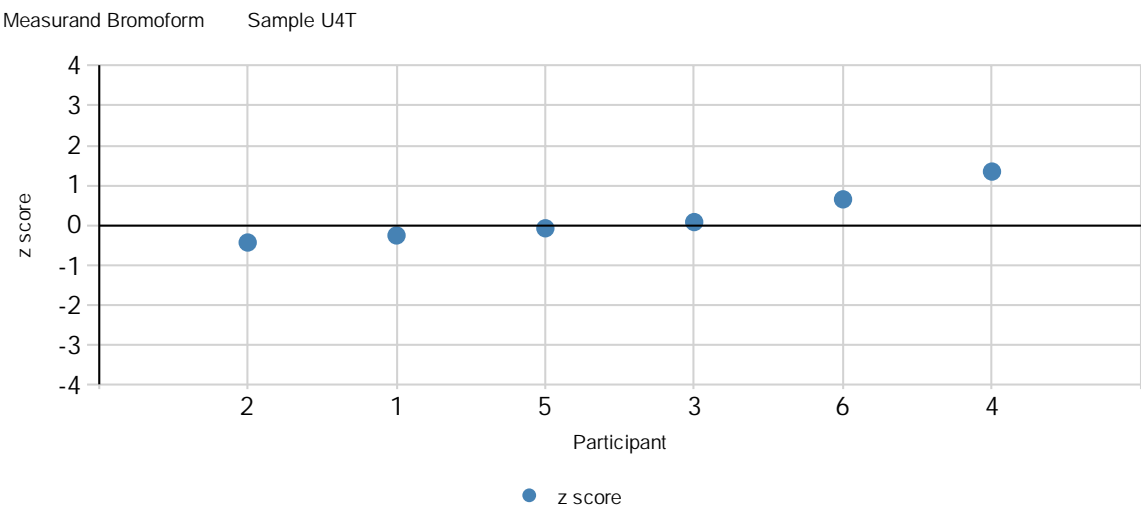
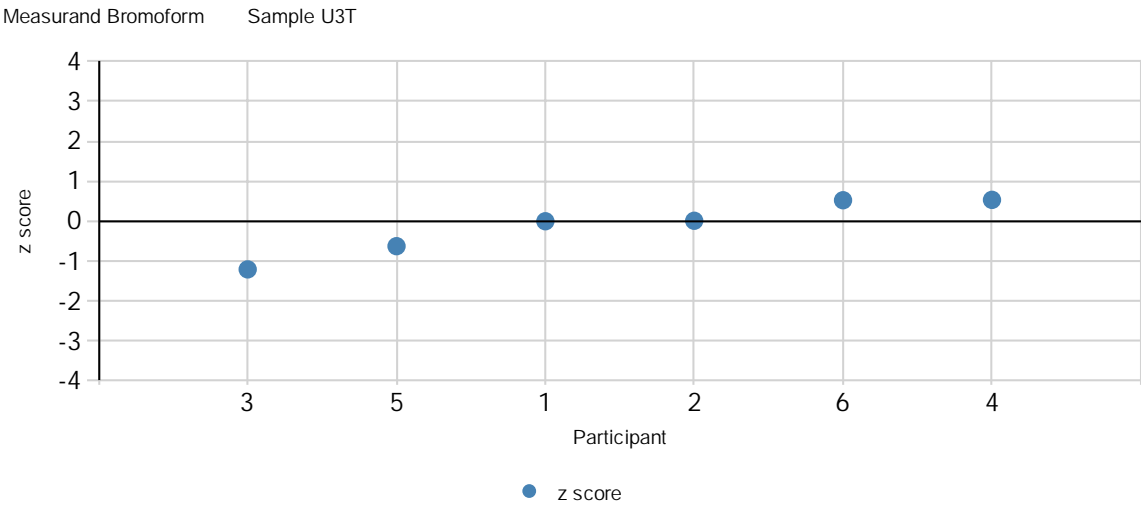
Measurand Bromodichloromethane Sample D2T

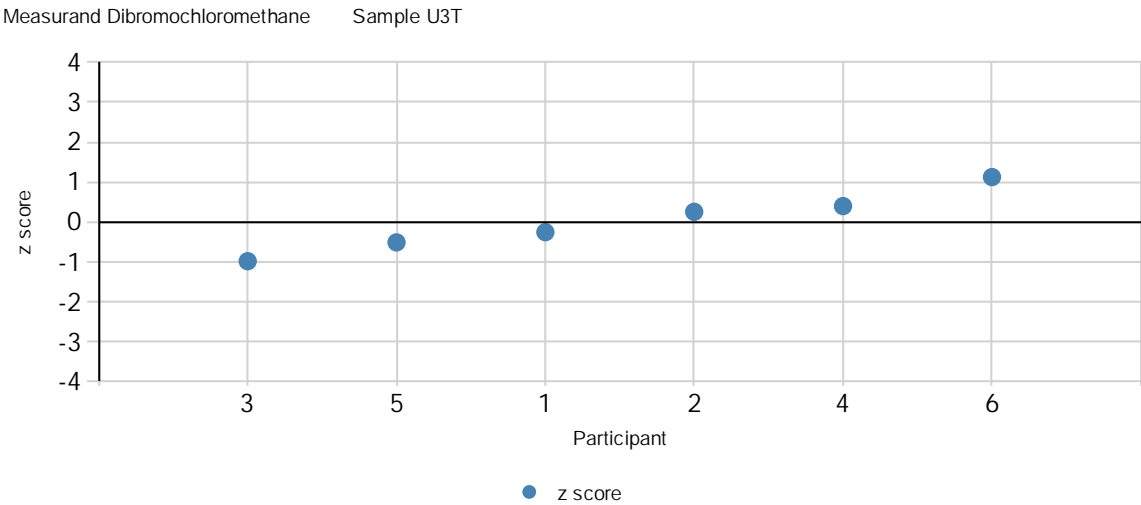
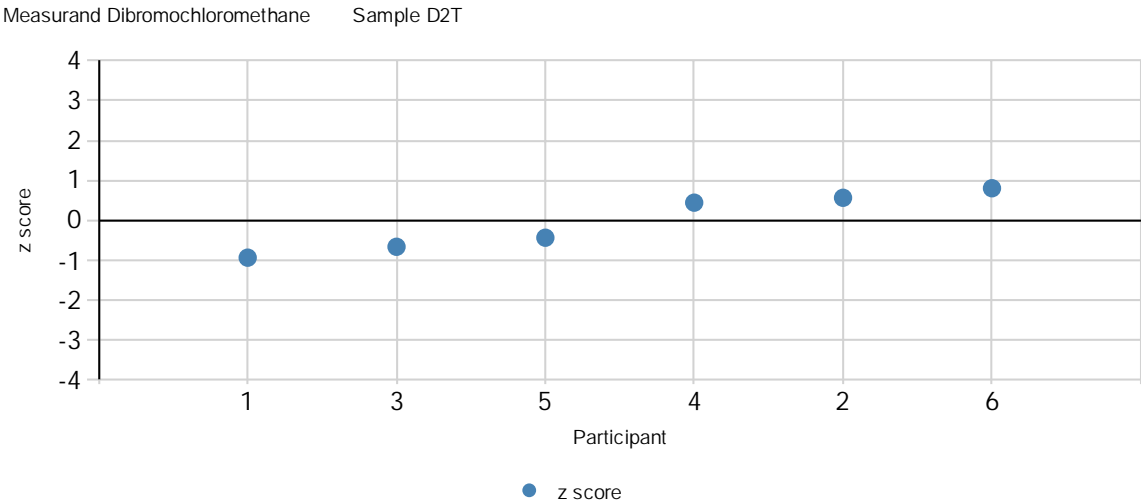
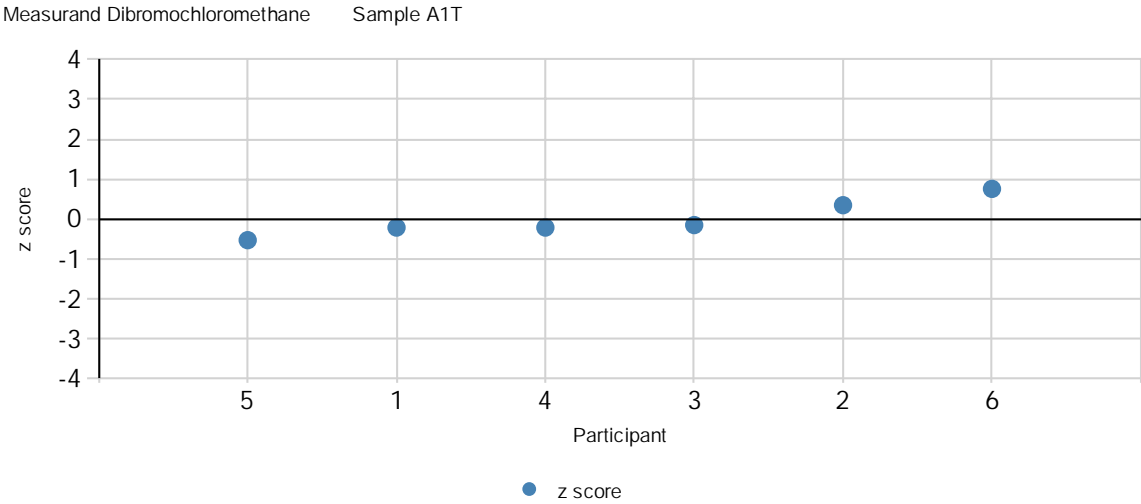


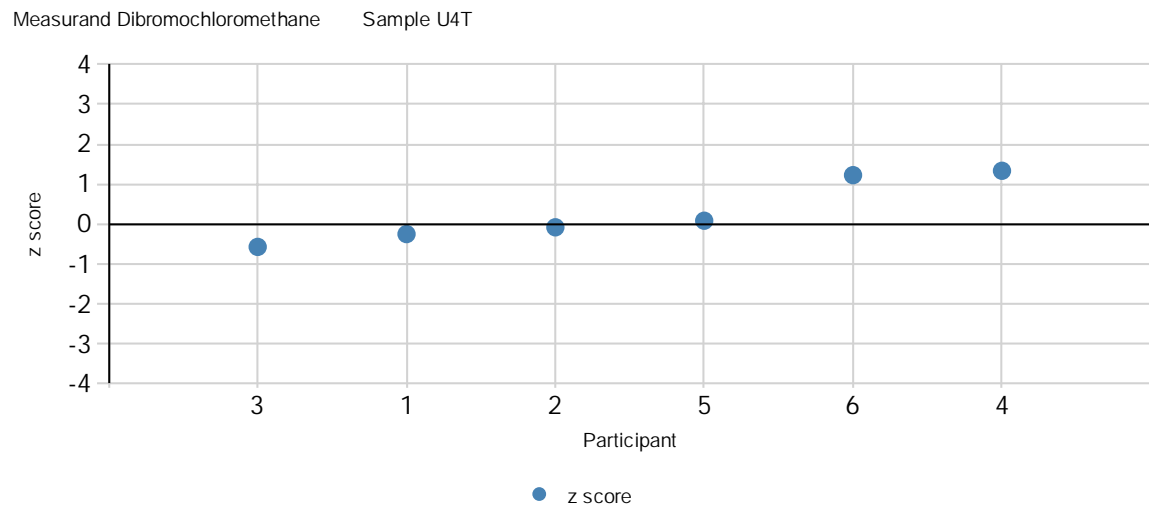
Measurand Bromodichloromethane Sample U3T









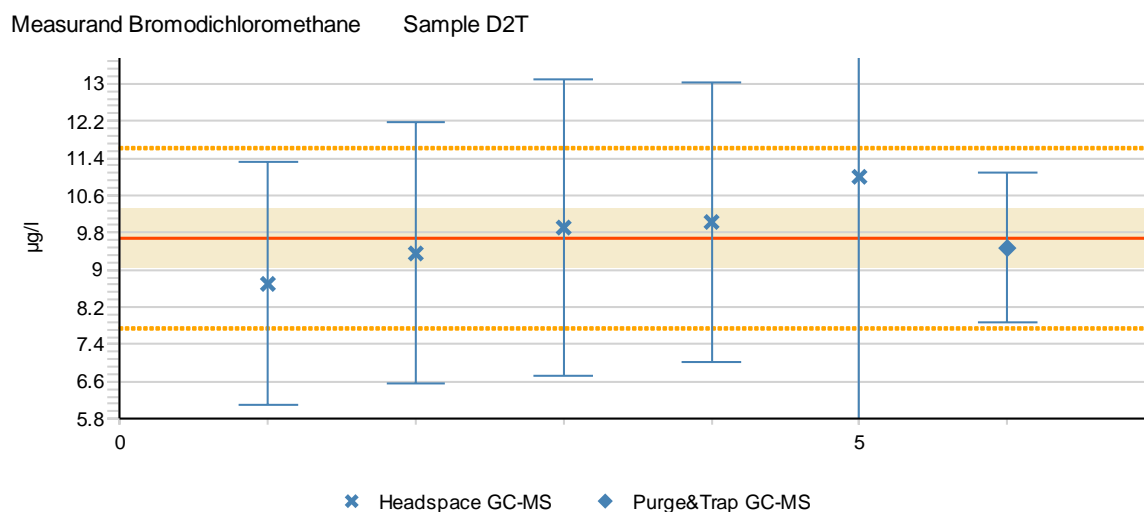
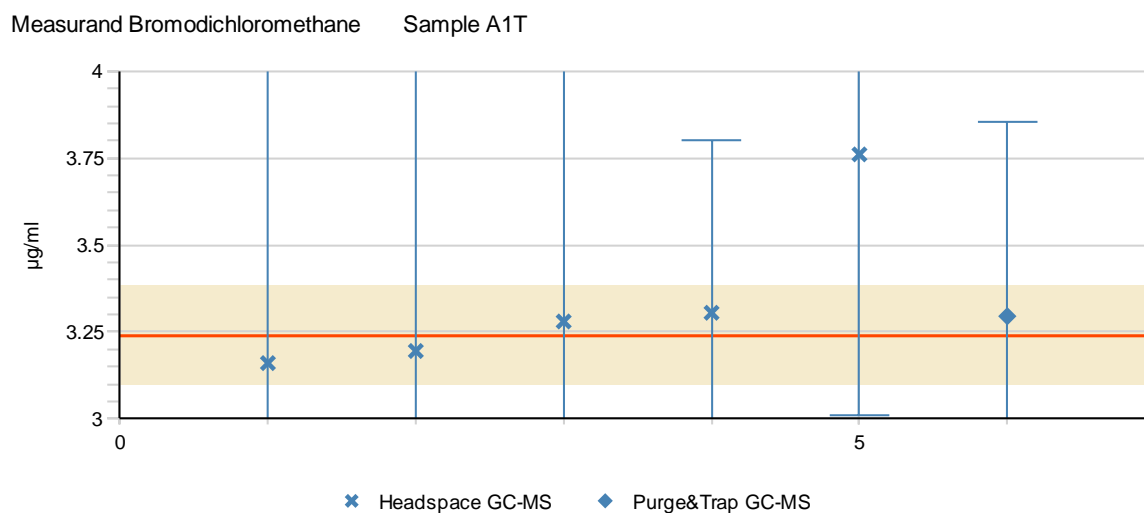


LIITE 12: Määrittämenetelmien mukaan ryhmitelty tulokset

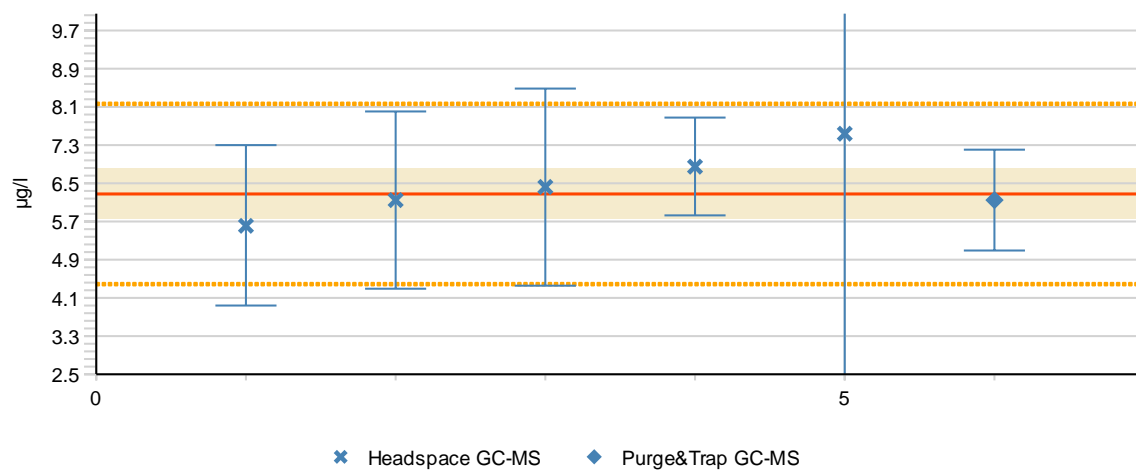
Results grouped according to the methods

Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9. Tulokset esitetty suuruusjärjestyksessä.

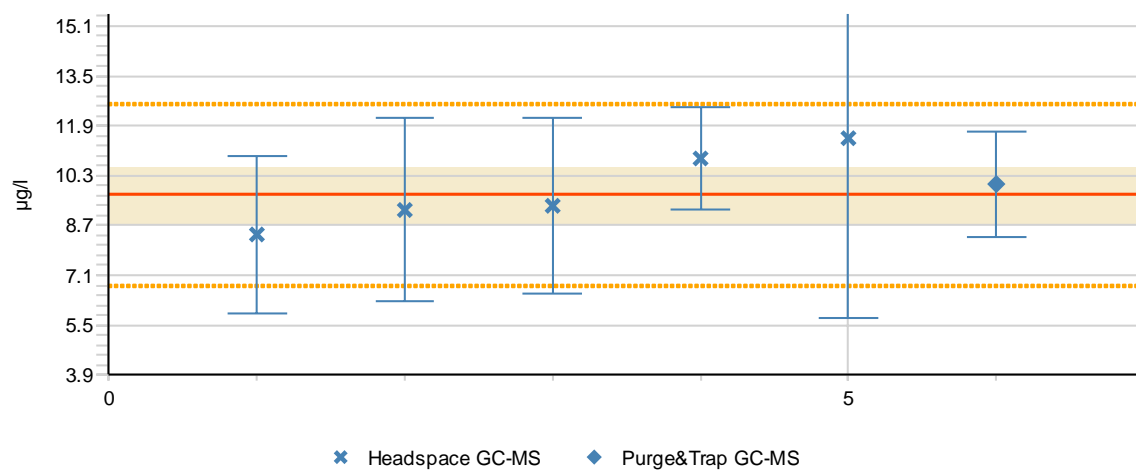
The explanations for the figures are described in the Appendix 9. The results are shown in ascending order.



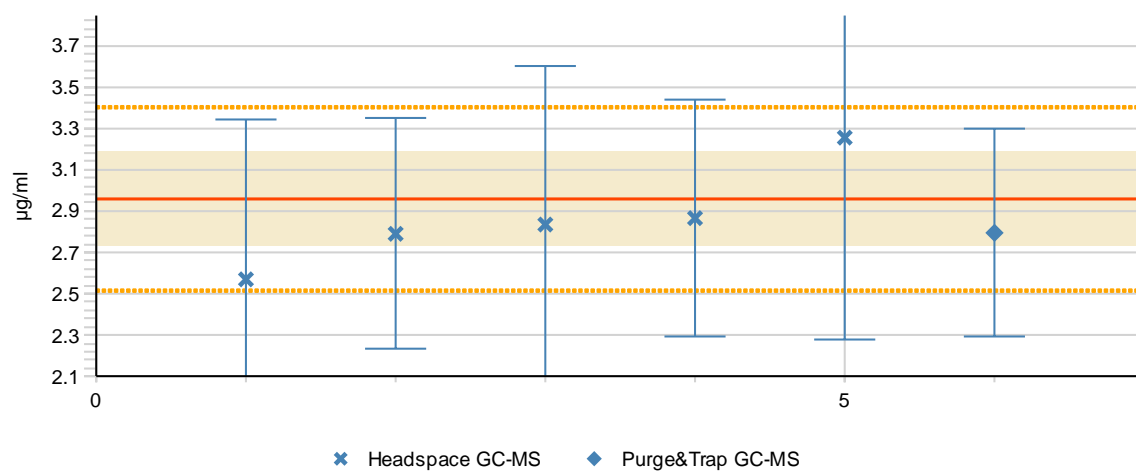
Measurand Bromodichloromethane Sample U3T

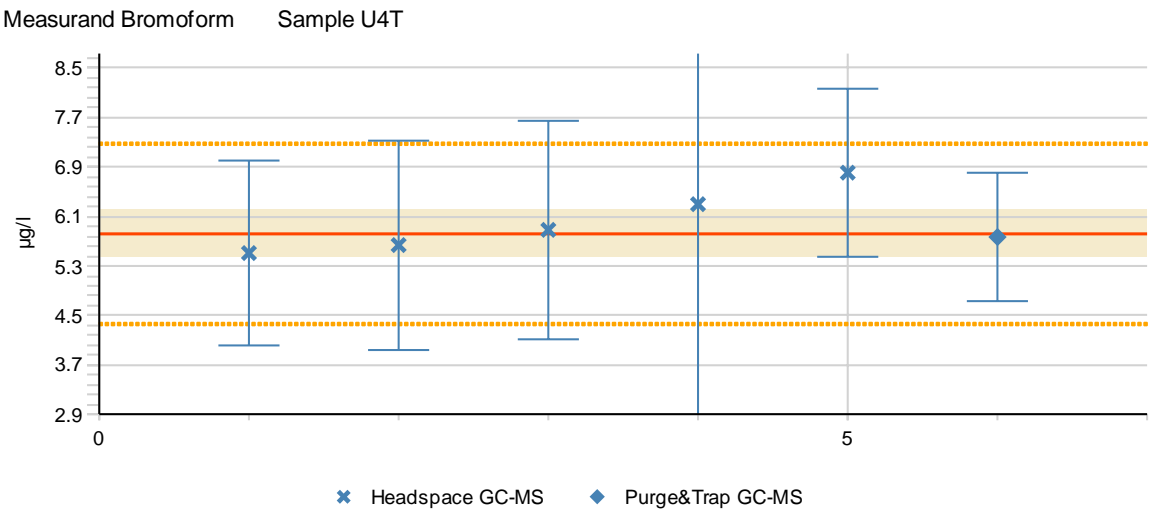
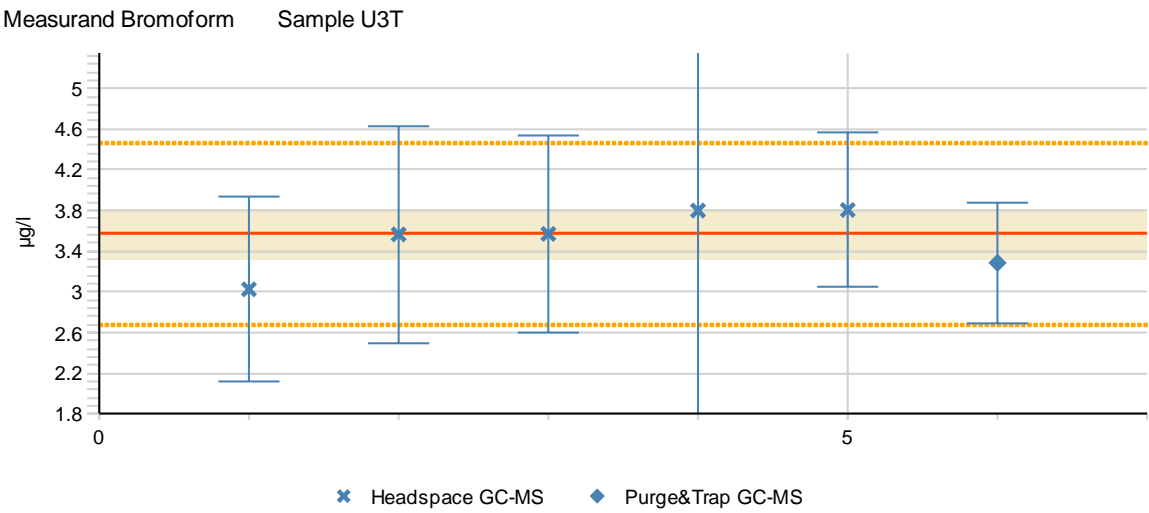
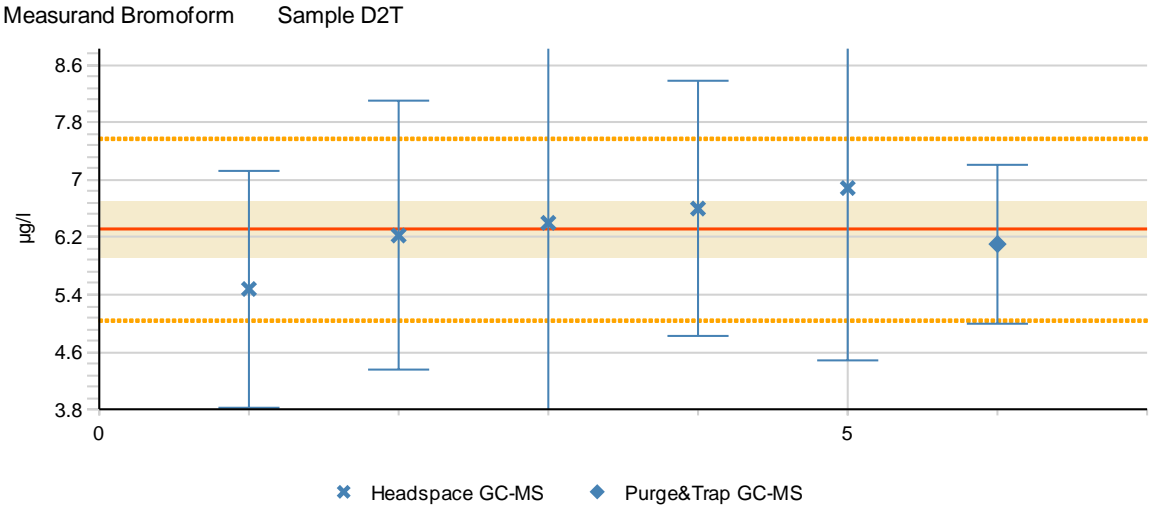


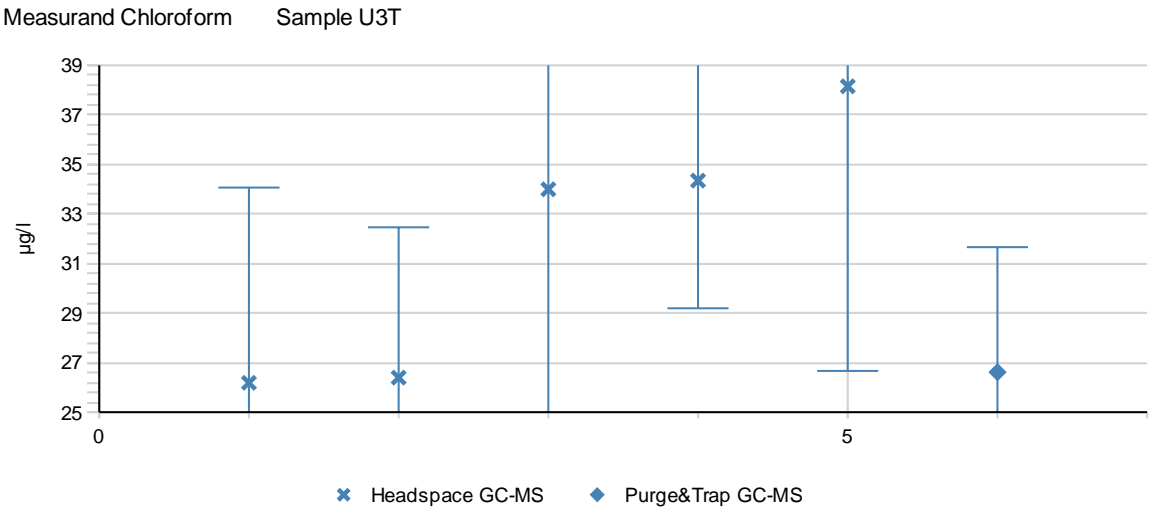
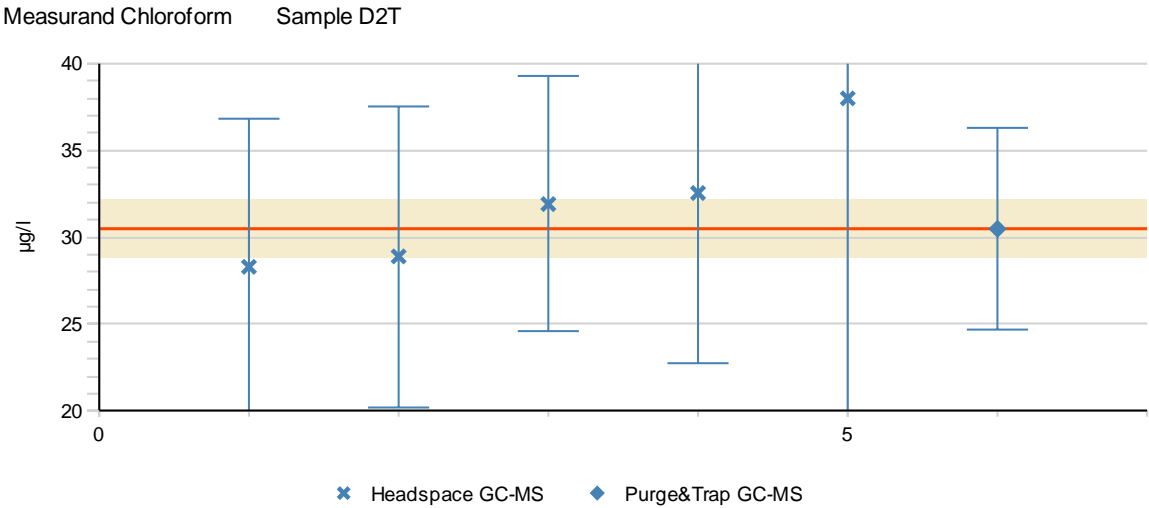
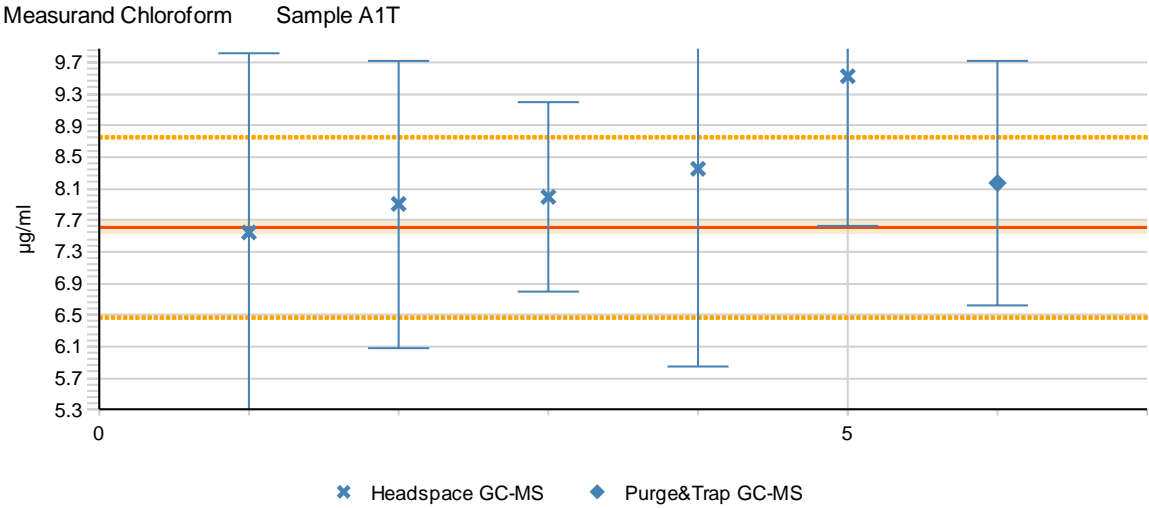
Measurand Bromodichloromethane Sample U4T



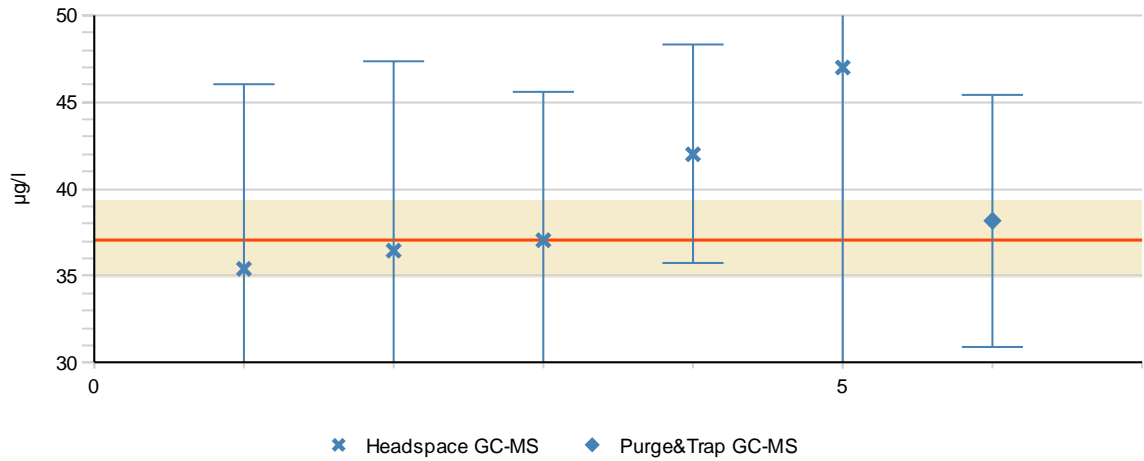
Measurand Bromoform Sample A1T



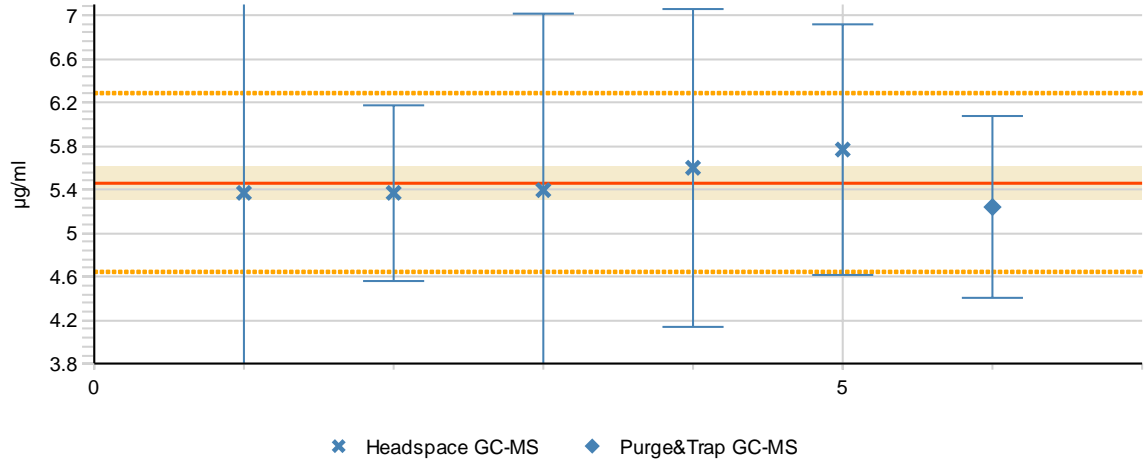




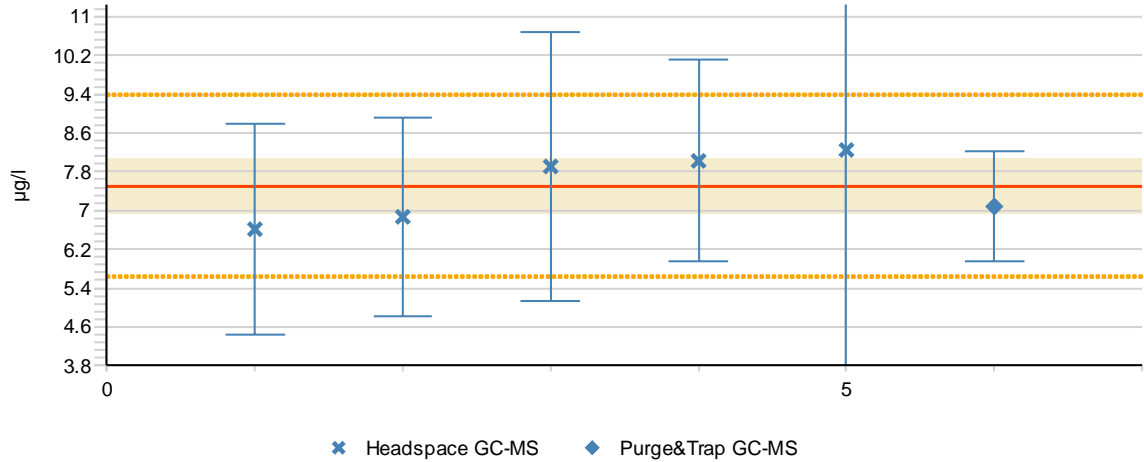
Measurand Chloroform Sample U4T



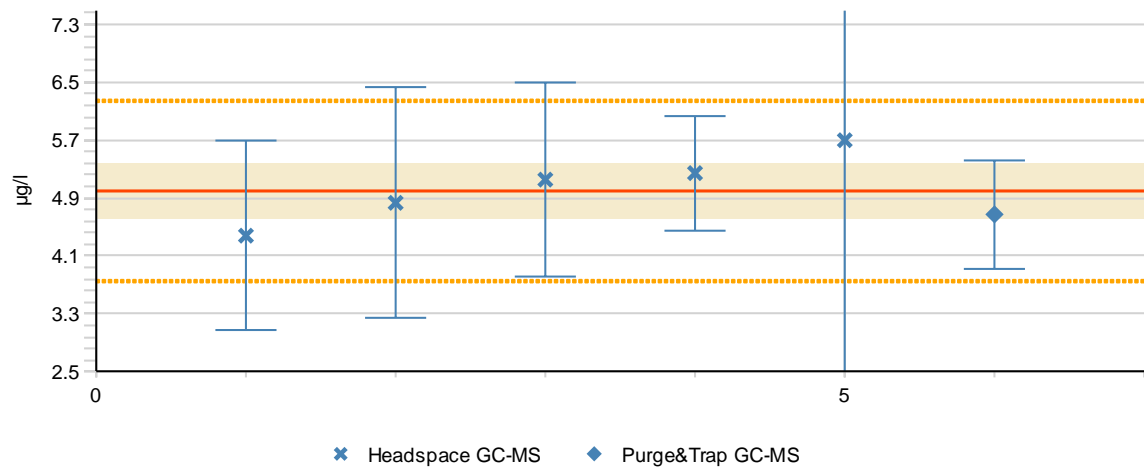
Measurand Dibromochloromethane Sample A1T



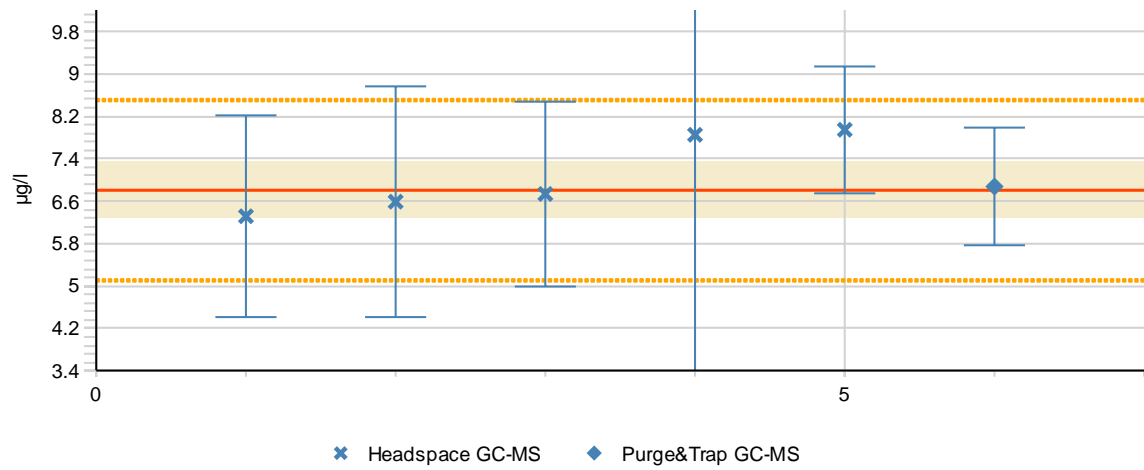
Measurand Dibromochloromethane Sample D2T



Measurand Dibromochloromethane Sample U3T



Measurand Dibromochloromethane Sample U4T



LIITE 13: Analyysimenetelmät

Analytical results

Trihalometaanit vesinäytteissä D2T, U3T ja U4T, menetelmäkuvaus

Osallistujatietojen pitämiseksi luottamuksellisina, taulukon tiedot ovat satunnaisessa järjestyksessä ilman kierroskohtaisia osallistujanumeroita.

Trihalomethanes in water samples D2T, U3T, and U4T – Method description

In order to keep the participant information confidential, the information in table is in random order, without the participants' identification numbers.

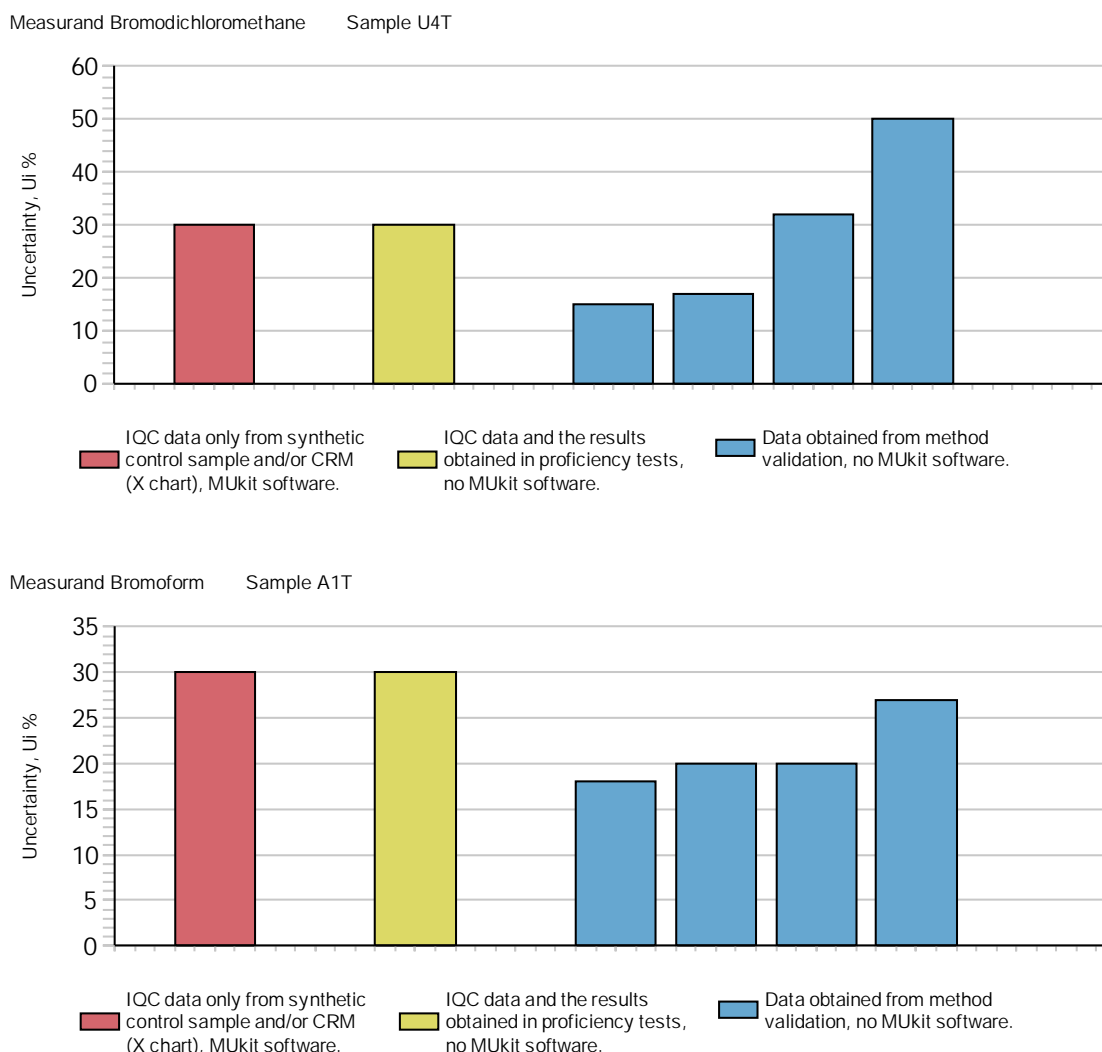
#	Näytteiden happama- mointi Acidifi- cation of the samples	Analyttinen menetelmä Analytical method	Uutto- menetelmä Extraction method	Headspace: Näytteen stabilointiaika ja lämpötila ennen injektointia ja injektointitilavuus Headspace: Stabilization time and temperature before injection and injection volume	Purge&Trap kolonni ja näytteen keräysaika Purge&Trap column and duration of the sample collection	GC kolonni: Faasi, pituus / sisä halkaisija / faasin paksuus [m / mm / µm] GC column: Phase, length / inner diameter / phase thickness	Sisäinen standardi, kalibroi- nti-alue Internal standard, calibration area
A	Ei	ISO 20595:2018	Headspace	30 min, 80 °C, 1 ml	-	RTX-VMS, 30 / 0,25 / 1,4	a,a,a- trifluoritolueeni ja D8-tolueeni, 0,5 - 100 µg/l
B	Kyllä: Väkevää HCl, lopullinen pH 2	ISO 10301:1997	Headspace	30 min, 80 °C, 0,2 ml	-	DB-VRX, 30 / 0,25 / 1,4	Useita, 0,5 - 16 µg/l
C	Ei	ISO 20595:2018	Headspace	10 min, 70 °C, 1 ml	-	ZB-624, 30 / 0,25 / 1,4	D8-tolueeni, 0,5- 2000 µg/l
D	Ei	Sisäinen menetelmä	Headspace	15 min, 80 °C, 1 ml	-	(5%-Phenyl)- methylpoly- siloxane, 10 / 0,1 / 0,17	D8-tolueeni, 0,50 - 5,0 µg/l ja 5,0 - 100 µg/l.
E	Ei	-	Headspace	-	-	-	-
F	Ei	SFS EN ISO 15680	Purge&Trap	-	Vocarb 3000, 8 min	HP-5MS, 30 / 0,25 / 0,25	D8-tolueeni, 0,2-80 µg/l

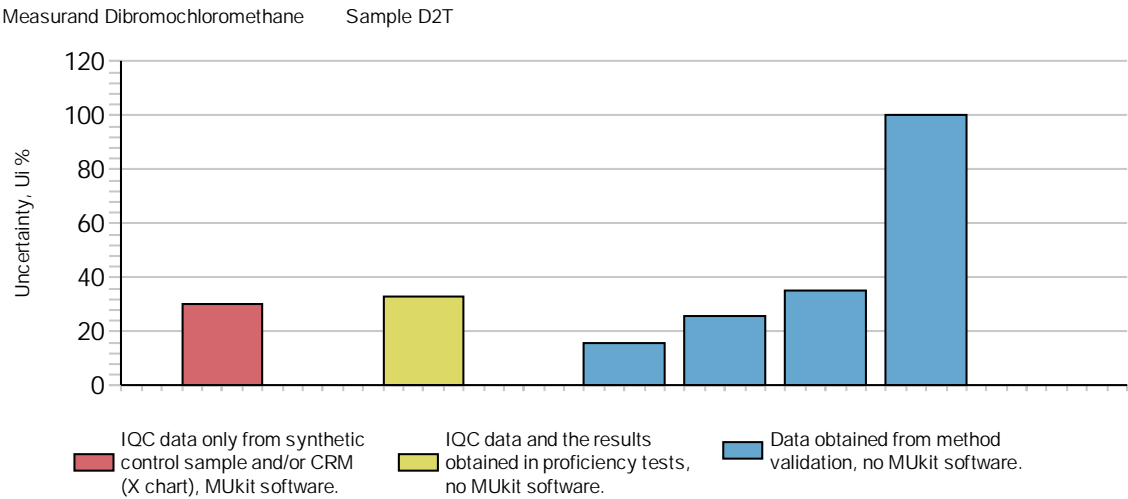
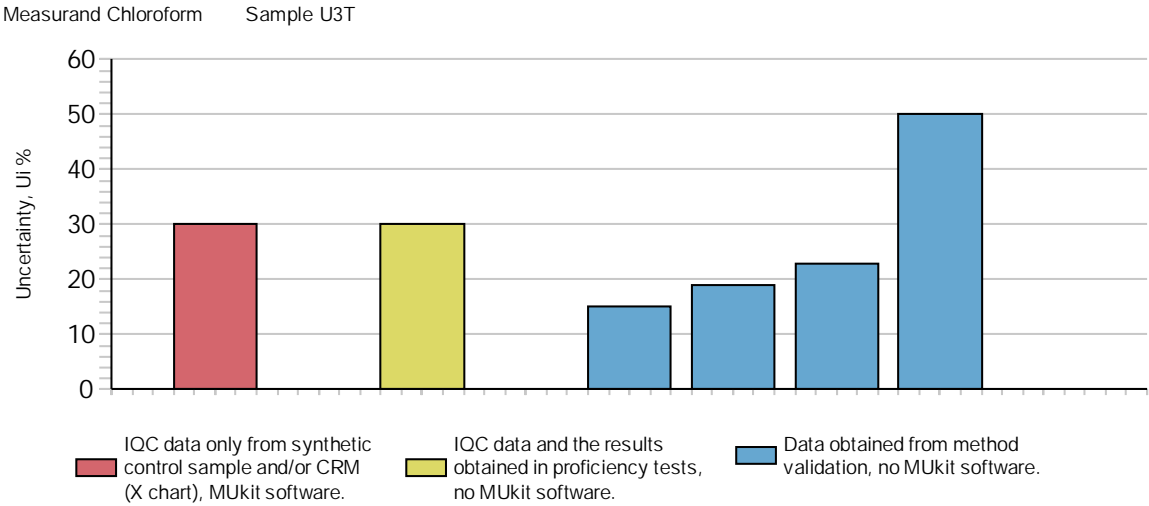
LIITE 14: Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

Examples of measurement uncertainties reported by the participants

Kuvissa esitetyt laajennetut mittausepävarmuudet 95 % merkitsevyystasolla ($k=2$) on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuudet on määritetty pääosin käyttämällä sisäistä laadunohjausdataa (IQC, *Internal quality control*). Käytetyt arviointimenettelyt on kuvaajissa ryhmitelty muun muassa sen mukaan onko käytetty MUKIT –mittausepävarmuusohjelmaa [10, 12] tai onko käytetty menetelmävalidoinnin tulosaaineistoa [12].

In figures, the presented expanded measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation at 95 % confidence level ($k=2$). The expanded uncertainties were estimated mainly by using the internal quality control (IQC) data. The used procedures in figures below are grouped according to e.g. using or not using MUKIT software for uncertainty estimation [10, 12] or using method validation [12].







ISBN 978-952-11-4939-9 (nid.)
ISBN 978-952-11-4940-5 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkokoj.)